

CHEMICAL SERIES

784-1
1992

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოსწავლე



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF GEORGIA

ქიმიკი

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1992 N4

თბილისი • თბილ
- ТБИЛИСИ - ТОМ
TBILISI VOL.

18

1. ჟურნალში „საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია“ იბეჭდება წერილები ძირითადად ქართულ და რუსულ ენებზე, რომლებშიც ასახულია თეორიულ და ექსპერიმენტულ კვლევათა შედეგები თანამედროვე ქიმიისა და ტექნოლოგიის მიმართულებათა მიხედვით და მიმოხილვითი სამეცნიერო წერილები.

პერიოდულად თავსდება ქრონიკა რესპუბლიკაში ჩატარებული კონფერენციების, თათბირების, სემინარებისა და სხვა სამეცნიერო-საორგანიზაციო ღონისძიებათა შესახებ.

2. წერილის მოცულობა ცხრილებით, ნახატებით (სამი ნახატი უტოლდება ერთ გვერდს), ნახატების ქვემო წარწერებით, დამოწმებული ლიტერატურის ნუსხით, რეზიუმეებით (ქართულ, რუსულ და ინგლისურ ენებზე) არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 12 გვერდს, 3 სმ სივანის მინდვრით მარცხენა კიდეზე.

რეზიუმეები, ლიტერატურის ნუსხა, დასათურებული ცხრილები და ნახატების ქვეწარწერები სრულდება ცალ-ცალკე ფურცელზე.

3. მოკლე წერილის მოცულობა არ უნდა აღემატებოდეს მანქანაზე ნაბეჭდ 4 გვერდს. წერილი შეიძლება ილუსტრირებული იყოს 1—2 ნახატით. მას თან უნდა ერთვოდეს რეზიუმეები.

4. სამუშაო უნდა წარმოდგინდეს ორ ცალად, მას უნდა ახლდეს დაწესებულების ნებართვა, სამეცნიერო საბჭოს (კათედრის, განყოფილების, ლაბორატორიის) გადაწყვეტილება მის გამოქვეყნებაზე, საექსპერტო კომისიის დასკვნა.

პირველ გვერდზე ზემო მარცხენა კუთხეში თავსდება უნივერსალური ათობითი კლასიფიკაციის ინდექსი, ხოლო ზემო მარჯვენა კუთხეში კი მიეთითოს ჟურნალის განყოფილება, ტექსტს უნდა უძღვოდეს ავტორთა ინიციალები, გვარები და წერილის დასახელება. სტატიის ბოლოს, მარცხნივ—დაწესებულება, სადაც შესრულდა შრომა. წერილს ხელს აწერს ყველა ავტორი. წერილის ბოლოს სრულად უნდა იყოს აღნიშნული ავტორთა სახელი, მამის სახელი და გვარი, ბინისა და სამსახურის მისამართი და ტელეფონის ნომერი.

5. ექსპერიმენტულ ნაწილს წინ ერთვის მოკლე შესავალი, რომელშიც ასახულია სამუშაოს მიზანი, მხოლოდ მას შემდეგ მიღებული შედეგების განხილვა და დასკვნა. ცხრილები უნდა დასათურდეს.

6. ფორმულები და ასოითი აღნიშვნები ჩაიწეროს გარკვევით, შავი მელნით ან ტუშით. ყურადღება მიექცეს ინდექსებისა და ხარისხის მაჩვენებლების გამოსახვას. მკაფიოდ უნდა განსხვავდებოდეს ლათინური და ბერძნული ანბანის მთავარი და ნუსხური ასოები.

7. ნახატები უნდა შესრულდეს თეთრ ქაღალზე ან კალკაზე ტუშით. ყველა ნახატს უკანა მხარეს ფანქრით უნდა ეწეროს ავტორთა გვარები და სტატიის სათაური. ნახატები და ცხრილები წარმოდგება ორ ეგზემპლარად.

8. დამოწმებული ლიტერატურა იბეჭდება ცალკე ფურცელზე. ავტორთა გვარები წერილის ტექსტში მოცემული უნდა იყოს ძირითადად ტექსტის, ხოლო ლიტერატურის ნუსხაში კი ორიგინალის დაწერილობით. დატული ჭენეს ასეთი თანმიმდევრობა: ავტორის გვარი, ინიციალები, თუ დამოწმებულია საჯურნალო შრომა, ვუჩვენოთ ჟურნალის სახელწოდება, გამოცემის წელი, ტომი, ნომერი და გვერდები; თუ დამოწმებულია წიგნი, აუცილებელია ვუჩვენოთ მისი სახელწოდება, ქალაქი, გამომცემლობა, წელი და გვერდები. დამოწმებული ლიტერატურა უნდა დალაგდეს დამოწმების შესაბამისი თანმიმდევრობით. გამოუქვეყნებელი მასალების ციტირება (გარდა დისერტაციებისა) დაუსვებელია.

9. ფიზიკური ერთეულების აღნიშვნა უნდა შეესაბამებოდეს საერთაშორისო ერთეულების სისტემას.

10. ხელნაწერები, რომლებიც არ პასუხობენ აღნიშნულ პირობებს, რედაქციის მიერ არ მიიღება.

11. ჟურნალში წერილები იბეჭდება რედაქციაში შემოსვლის რიგის მიხედვით. თუ წერილი მოითხოვს გადამუშავებას, მისი რიგი იკარგება და წერილი შესწორების შემდეგ ახალი რიგით იბეჭდება. ჟურნალის ერთ ნომერში შეიძლება დაიბეჭდოს ავტორის ერთი სტატია და ერთი მოკლე წერილი.

12. რედაქცია ავტორს უთანხმებს კორექტურას. ავტორს უფლება აქვს შეასწოროს მხოლოდ სტამბის შეცდომები.

ავტორს უფასოდ ეძლევა წერილის 12 ამონაბეჭდი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

(Сакартвелос მეцნიერებათა академиის მაცნე)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 18, № 4
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წლის იანვარში
Журнал основан в январе 1975 года

გამოდის წელიწადში 4-ჯერ
Выходит 4 раза в год

თბილისი
ТБИЛИСИ

„მეცნიერება“
«МЕЦНИЕРЕБА»

1992

Известия АН Грузии, серия химическая
(на грузинском, русском и английском языках)

© Известия АН Грузии
Серия химическая, 1992

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18
ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси 60, Кутузова 19, комната 18
тел. 37-86-78

Корректор Б. Григалашвили

Сдано в набор 25.11.92. Подписано в печать 10.03 93
Формат 70×108^{1/16}. Вумага № 1. Высокая печать.
7,0 усл.-печ. л., 7,53 кр.-отг. 5,8 уч.-изд. л.

Тираж 1280 экз. Заказ 865 Цена 2 р. 50 коп.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქართველოს მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ. 19
Типография АН Грузии, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ა. ავალიანი, ი. ბარათაშვილი,
ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, შ. სიღამონიძე,
ე. ქემერტელიძე, გ. ცაგარეიშვილი, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცი-
ციშვილი, ლ. ხანანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ლ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т. Г. Андроникашвили (редактор), Т. Р. Агладзе, А. Ш. Авалиани,
И. Б. Бараташвили, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), Г. Г. Гвелеси-
ани, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Л. Н. Джапаридзе, Э. П. Ке-
мертелидзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. М. Хананашвили, Г. В. Цицишвили,
Г. В. Цинцадзе (зам. редактора), Г. В. Цагареишвили, В. Д. Эристави.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. G. Andronikashvili (Editor), T. G. Agladze, A. Sh. Avaliani, I. B.
Baratashvili, F. I. Brouček (Scientific Secretary), G. G. Gvelesiani, K. G.
Japaridze (Associate Editor), L. N. Japaridze, E. P. Kemertelidze, Sh. I.
Sidamon idze, L. M. Khananashvili, G. V. Tsitsishvili, G. V. Tsintsadze
(Associate Editor), G. V. Tsagareishvili, V. D. Eristavi

Executive Secretary V. V. Shubladze

ტყეშელაშვილი ლ., შველაშვილი ა., ხულუზაური ო., წაქაძე ქ.
ერითროციტების მემბრანაზე ნიკელის (11) კომპლექსური კატიონების მოქმედება 247

ბოკორიშვილი ხ., თელია ნ., მანჯგალაშვილი ო., გველესიანი ლ.,
ბასარგიანი ლ. 3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლაზოროდანიდან წარმოქმნი- 252
ლი ნიკელის შეფერილი კომპლექსის სპექტროფოტომეტრული შესწავლა . . .

სვანიძე ზ., დაბახიშვილი ნ. თუთიის კონცენტრირების მეთოდი კომპლექს-
წარმოქმნელი სორბენტის გამოყენებით ბუნებრივ და ჩამდინარე წყლებში მისი 257
განსაზღვრის დროს

ნაიდენოვი ო., რიაზანცევი ა., ანდრონიკაშვილი თ. ხალცედონის
გამოყენების შესაძლებლობა მყარ სარჩულად გაზ-თხევად ქრომატოგრაფიაში . 266

ამირხანაშვილი კ., გლაზირინი ე. ქრომატოგრაფიული ექსპერიმენტის ავ-
ტომატიზაცია. 2. მონაცემების კომპიუტერული დამუშავება 270

ორგანული ქიმია

ლექიშვილი ნ., ასათიანი ლ., ფიჩხაძე შ., სესიკელაშვილი თ.,
ბუცხრიკიძე ბ., ყიფიანი ლ., კეჟერაშვილი მ. ახალი ბისაზოსა- 274
ლებრები პეტეროარილენური დიამინების ბაზაზე

ტაბაშიძე ნ., ბარაბაძე შ. 3-აცეტილფენანტრენის მოქმედება ფენოლ-, α-ნაფ- 279
ტილ- და 9-ფენანტრილმაგნიბრომიდებზე

ფიოლია ი., ასათიანი ლ. ანომალური რეაქციები ნატრიუმის და ლითიუმის 2-
ფენილეთინილითიოლატების ტრიმეთილქლორისკლანთან ურთიერთქმედების დროს 283

ფიზიკური ქიმია

ბაღდავაძე ჯ., ცაგარეიშვილი დ., გველესიანი გ., ბარათაშვილი ი.,
ომიაძე ი. $Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$ სისტემაში ზოგიერთი 291
ნაერთების თერმოდინამიკური თვისებები

ანდრონიკაშვილი თ., ებრიკაშვილი ო., აბულაშვილი ე., ლეონი-
ძე ნ., კორძახია თ. ქრომოსობ-103-ის ქრომატოგრაფიული თვისებების 296
შესწავლა ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის ვარიანტში

ქარელი ლ., წურწუშია გ., აგლაძე თ. მანგანუმის კოროზია და ანოდური 297
გასნის კანონზომიერებანი თხევადი ამიაკის ხსნარებში

ანელი ჯ., თოფჩიშვილი გ., ფაღვადა დ. ტენზომგრძნობიარე მასალები სილი-
კონური ელექტროგამტარი რეზინების საფუძველზე 308

ტექნოლოგია

მამფორია შ., კუსრაშვილი მ., გვასალია ლ. ნახშირბადის ოქსიდის (11)
დაბალტემპერატურული კონვერსიის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი (სქმ) კატალი- 309
ზატორის მოდიფიცირება ალუმინისა და კალციუმის ოქსიდებით

გაფრინდაშვილი ვ., მაჭარაშვილი შ., ჯაოშვილი თ., წვენიაშვი-
ლი ვ. დაბალპროცენტიანი ბარიტული კონცენტრატების ქიმიური გამდიდრება . 318

ავტორთა საძიებელი

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ткешелашвили Л. К., Швелашвили А. Э., Хулузаури О. В., Цакадзе К. Д. Влияние комплексных катионов никеля (II) на мем- брану эритроцитов	250
Бочоришвили Х. Н., Телия Н. М., Манджгаладзе О. В., Гвел- есиани Л. Т., Басаргин Н. Н. Спектрофотометрическое изуче- ние комплекса никеля с 3-сульфо-5-нитрооксибензолазороданином	256
Сванидзе З., Дабахишвили Н. Метод концентрирования цинка с использованием комплексообразующего сорбента при его определении в природных и сточных водах	261
Найденов О. Д., Рязанцев А. А., Андроникашвили Т. Г. Воз- можность использования халцедона в качестве носителя для газожид- костной хроматографии	263
Амирханашвили К. Д., Глазырин М. М. Автоматизация хроматогра- фического эксперимента. 2. Обработка данных на ЭВМ СМ-1420	267

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекишвили Н. Г., Асатиани Л. П., Пичхадзе Ш. В., Кежера- швили М. Г., Сесикелашвили Т. Д., Буцхрикидзе Б. А., Кипиани Л. Г. Новые бисазокрасители на основе гетероариленовых диаминов	271
Табашидзе Н. И., Барабадзе Ш. Ш. Действие 3-ацетилфенантрена на фенил-, α -нафтил- и 9-фенантрилмагнийбромиды	276
Фиолия И. Л., Асатиани Л. П. Аномальные реакции при взаимодей- ствии 2-фенилэтилнитрилов натрия и лития с триметилхлорсиланом	280

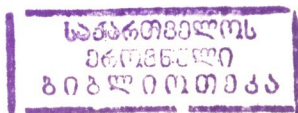
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г., Бараташвили И. Б., Омиадзе И. С. Термодинамические свой- ства некоторых соединений в системе Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P	285
Андроникашвили Т. Г., Эприкашвили Л. Г., Абулашвили Е. И., Леонидзе Н. М., Кордзахия Т. Н. Исследования хрома- тографических свойств Хромосорба-103 в варианте поверхностно-слоистого сорбента	296
Карели Л. Л., Цурцумия Г. С., Агладзе Т. Р. Закономерности кор- розии и анодного растворения марганца в растворах жидкого аммиака Анели Дж. Н., Топчишвили Г. М., Пагава Д. Г. Тензочувствитель- ные материалы на основе кремнийорганических электропроводных резин	303 305

ТЕХНОЛОГИЯ

Мампория Ш. Г., Кусрашвили М. А., Гвасалия Л. И. Модифи- цирование оксидами алюминия и кальция медь-хром-марганцевого (МХМ) катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода (II)	312
Гаприндашвили В. Н., Мачарашвили Ш. В., Джаошвили О. А., Цвенишвили В. Ш. Химическое обогащение низкопроцент- ного баритового концентрата	314

20134



CONTENTS

INORGANIC AND ANALITICAL CHEMISTRY

T k e s h e l a s h v i l i L. K., S h v e l a s h v i l i A. S., K h u l u z a u r i O. V., T s a k a d z e K. D. Effect of nicel (II) complex cations on the erythrocyte membranes	251
B o c h o r i s h v i l i K h. N., T e l i a N. M., M a n j g a l a d z e O. V., G v e l e s i a n i L. T., B a s a r g i n N. N. The spectrometral study of nicel coloured complex, formed from 3-sulpho-5-nitro-oxybenzolazorodanyne	256
S v a n i d z e Z., D a b a k h i s h v i l i N. Zinc concentration method with the use of complexoforming sorbents while its determination in natural and sewage waters	261
N a i d e n o v O. D., R y a z a n t s e v A. A., A n d r o n i k a s h v i l i T. G. On the possibility of using chaltседony as a solid support for gas-liquid chromatography	266
A m i r k h a n a s h v i l i K., G l a s i r i n E. Automation of chromatographic analysis. 2. Data processind on the base of CM-1320 tupe computer	270

ORGANIC CHEMISTRY

L e k i s h v i l i N., A s a t i a n i L., P i c h k h a d z e S h., K e z h e r a s h v i l i M., S e s i k e l a s h v i l i I., B u t s k h r i k i d z e B., K i p i a n i L. The new bisazodyes on the base of heterourilen diamines	274
T a b a s h i d z e N. I., B a r a b a d z e S h. S h. The influence of 3-acetylphenanthrene on phenyl, a-naphtyl and 9-phenanthrelemagnesium bromide	279
F i o l i a I. L., A s a t i a n i L. P. The anomalous reactions while the interactions of lithium and sodium 2-phenylethynylthiolates with trimethylchlorosilane	383

PHYSICAL CHEMISTRY

B a g d a v a d z e J. I., T s a g a r e i s h v i l i D. S h., G v e l e s i a n i G. H., B a r a t a s h v i l i I. B., O m i a d z e I. S. Thermodynamic properties of some compounds in the system Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P	291
A n d r o n i k a s h v i l i T. G., E p r i k a s h v i l i L. G., A b u l a s h v i l i E. I., L e o n i d z e N. M., K o r d z a k h i a T. N. Investigation of chromatographic properties of Chromosorb-103 in the variant of surface layer sorbent	293
K a r e l i L. L., T s u r t s u m i a G. S., A g l a d z e T. R. Regularities of corrosion and anodic dissolution of manganese in liquid ammonia	304
A n e l i J. N., T o p c h i s h v i l i G. M., P a g a v a D. G. Tensosensitive materials on the base of silicoorganic electroconducting rubbers	308

TECHNOLOGY

M a m p o r i a M. G., K u s r a s h v i l i M. A., G v a s a l i a L. E. Modification of copper-chrome-manganese catalusts by low-temperature conversion of carbonat oxide (II) with aluminium and calcium oxides	313
G a p r i n d a s h v i l i V., M a c h a r a s h v i l i S h., J a o s h v i l i O., T s v e n i a s h v i l i V. Chemical concentration of low percentage barium concentrats	318

არაორბანული და ანალიზური ქიმია

№ 612. 111 : 612.118.221.3

ლ. ჭყეშელაშვილი, ა. შველაშვილი, ო. ხულუაშვილი, ჯ. წაჭაძე

ერიტროციტების მემბრანაზე ნიკელის (II) კომპლექსური
კატიონების მოქმედება

ნიკელი ცნობილია როგორც ტოქსიკური და კანცეროგენული ელემენტი. დღეს ორგანიზმზე ნიკელის იონების ზემოქმედებას შესწავლა საკმაოდ ინტენსიურად მიმდინარეობს, თუმცა მისი მოქმედების მექანიზმი ჯერაც არაა გარკვეული [1]. აღნიშნულიდან გამომდინარე, მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა ერიტროციტების მემბრანის მდგრადობის ცვლილება სხვადასხვა დამშლელის მიმართ და ნიკელის კატიონის კოორდინაციული სფეროს ბუნებაზე დამოკიდებულებით მიგველო შესაბამისი ინფორმაცია მემბრანის სტრუქტურული გარდაქმნის შესახებ. აქ გათვალისწინებული იქნა ის გარემოება, რომ ლითონთა იონები ცოცხალ ორგანიზმში თავისუფალი სახით კი არ არიან, არამედ ისინი ენდოგენურ ლიგანდებთან, როგორც წესი, წარმოქმნიან კოორდინაციულ ცენტრებს (ნაერთებს) და მათი მოქმედება განსაზღვრულია მისი ბუნებით (შედგენილობა და აგებულება).

შესაძრებიანული ნაწილი

ექსპერიმენტში ერთმანეთს შევადარეთ ნიკელის სხვადასხვა შედგენილობისა და აგებულების კომპლექსური კატიონების $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4\text{En}]^{2+}$, და $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2\text{En}_2]^{2+}$ მოქმედება ერიტროციტებზე, განსხვავებული ბუნების აციდო-იონების თანაობისას, კერძოდ — Cl^- და SO_4^{2-} . რაც შეეხება ნიკელის კომპლექსური იონების წარმოქმნას ხსნარებში, მათი შედგენილობა და აგებულება დადასტურებულია ნაშრომში [2].

Ni^{2+} -ის კონცენტრაცია, ყველა შემთხვევაში, გარდა წყლით ჰემოლიზისა, შეადგენდა 10^{-4} M-ს, წყლის შემთხვევაში კი — 10^{-6} M-ს. დამშლელებიდან წარმოდგენილია H_2O , Tr-x-100, DDC-Na და NaOH. ყველა დამშლელი, გარდა წყლისა, განზავებულია ფიზიოლოგიური ხსნარით. Tr-x-100-ის საწყისი კონცენტრაცია 0,07%, DDC-Na — 0,025%, ხოლო NaOH — 0,04 M.

ერიტროციტების მდგრადობას ვსწავლობდით ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდების მეშვეობით, რომლებიც მიიღება ფოტომეტრიების პროცესში ერიტროციტების სუსპენზიაში დამშლელის თანდათანობითი შეყვანით [3]. წყლის შეყვანის სიჩქარე იყო 1,3 მლ/წთ, ხოლო დანარჩენი დამშლელები — 0,45 მლ/წთ.

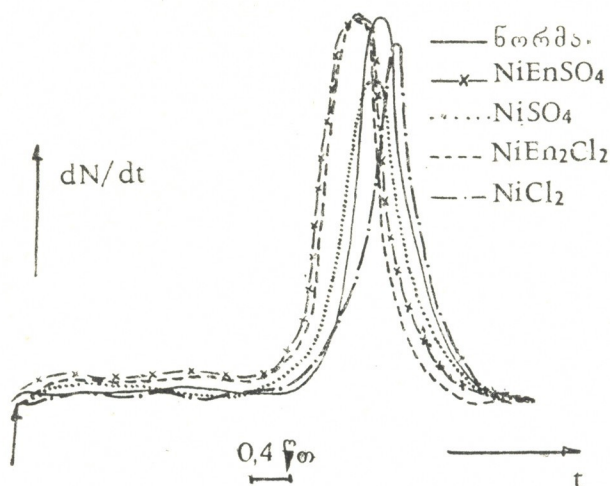
ერიტროციტებს ვიღებდით ჯანმრთელი ადამიანის თითიდან ახლადალეხული სისხლის ცენტრიფუგირებით და სამჯერადი გარეცხვით ფიზიოლოგიურ ხსნარში. ანტიკოაგულიანტად გამოყენებული იყო ჰეპარინი — 25 ერთ/მლ. შემდეგ ერიტროციტებს შევატივტივებდით Ni^{2+} -ის შემცველ ხსნარებში, რომელთა ტემპერატურა იყო 25°. სუსპენზიის ნორმირება ხდებოდა ოპტიკური სიმ-

კვრივით. მუდმივ ტემპერატურაზე 30 წთ-იანი ინკუბაციის შემდეგ დით ჰემოლიზს. დამშლელის ტემპერატურაც აგრეთვე 25° იყო.

შედეგები და მათი მიმოხილვა

ნახატებზე წარმოდგენილია ჩვენს მიერ მიღებული ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდები.

როგორც ვხედავთ, Tp-x-100-ით ჰემოლიზის პროცესი ფაქტიურად არ განიცდის ცვლილებას (ნახ. 1). ეს დეტერგენტი მემბრანის დაშლას იწყებს



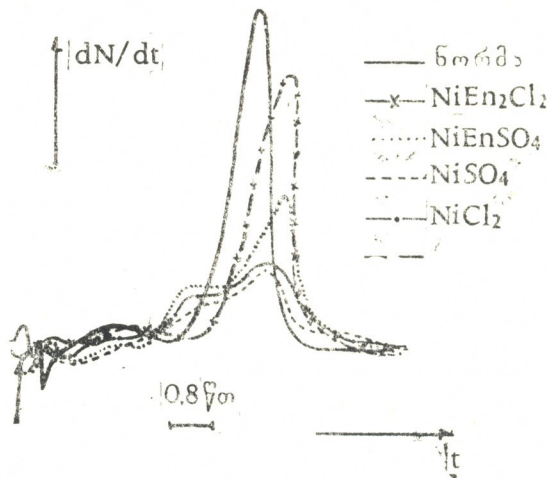
ნახ. 1. ერითროციტების ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდები. ჰემოლიზი გამოწვეულია Tp-x-100-ით. სუსპენზიის საწყისი ოპტიკური სიმკვრივეა 0,7

ჰიდროფობული ცილების ჩამორეცხვით, ხოლო დიდი კონცენტრაციების დროს კი მისი მოქმედება ვრცელდება ლიპიდებზეც [4]. ჩვენს შემთხვევაში მისი კონცენტრაცია ჰიდროფობული ცილების სოლუბილიზაციის არეს მიეკუთვნება. ე. ი., ექსპერიმენტიდან გამომდინარე, ნიკელის იონები ზემოთ მოცემული კომპლექსური კატიონების სახით გავლენას არ ახდენს ჰიდროფობულ ცილებზე.

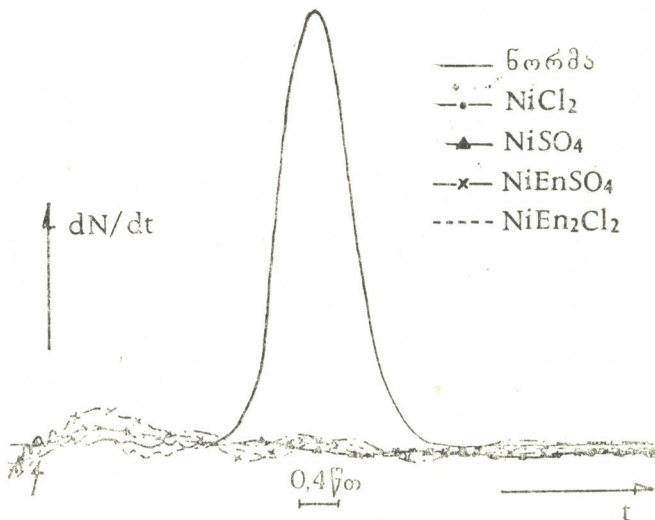
ყველა დანარჩენ შემთხვევაში Ni^{2+} -ის გავლენა აშკარაა და ამავე დროს ჩანს, რომ დიდია კოორდინაციული სფეროს როლი. როგორც ვხედავთ, ეთილენდიამინი პროტექტორულ თვისებებს ამჟღავნებს, თანაც ეს თვისება შესაბამისობაშია კოორდინაციულ სფეროში მის რაოდენობასთან. მართლაც, ცდები გვიჩვენებს, რომ ანიონური გარემოს როლი შედარებით უმნიშვნელოა, ასე რომ განსხვავება $[(Ni(OH)_2)_2En_2]^{2+}$ და $[Ni(OH)_2En]^{2+}$ -ის მოქმედებებს შორის Ni^{2+} -ის კოორდინაციულ სფეროში En-ის რაოდენობრივ სხვაობას უნდა მიეწეროს.

DDC—Na თანაბრად ნაწილდება ცილის ყველა კომპონენტზე თავიდანვე, მაგრამ ლიზისი იწყება ჯერ წყალში ხსნადი ცილების ჩამორეცხვით მათი ხსნადობის მიხედვით [4]. როგორც ვხედავთ (ნახ. 2), ამ კომპონენტზე Ni^{2+} -ის გავლენა საკმაოდ ძლიერია.

Ni^{2+} -ის გარემოში მყოფი ერითროციტები მდგრადნი არიან ჰიპოტონურ შოკის მიმართ (ნახ. 3). თან ეს ეფექტი საკმაოდ ძლიერია. ამ შედეგს უპირისპირდება სრულიად საწინააღმდეგო ეფექტი, მიღებული $NaOH$ -ით ჰემოლიზის შემთხვევაში (ნახ. 4). როგორც ცნობილია, ორივე ამ დამშლელით გამოწვეული ჰემოლიზი ოსმოსური ბუნებისაა [5]. ნიკელის კომპლექსურ კატი-



ნახ. 2. ერითროციტების ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდები. ჰემოლიზი გამოწვეულია $DDC-Na$ -ით. სუსპენზიის საწყისი ოპტიკური სიმკვრივეა 0,7

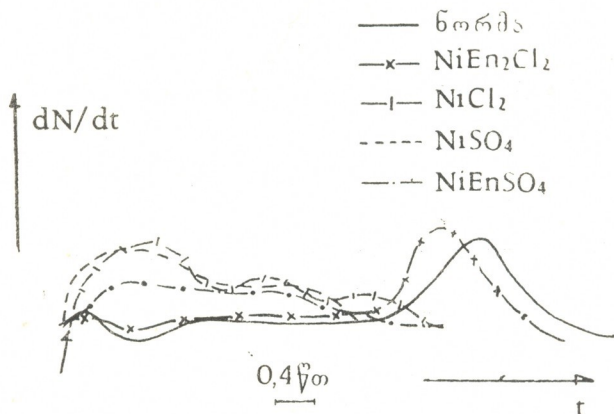


ნახ. 3. ერითროციტების ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდები. ჰემოლიზი გამოწვეულია H_2O -ით. სუსპენზიის საწყისი ოპტიკური სიმკვრივეა 0,7

ონებთან ინკუბირებული ერითროციტები მაშინვე იშლება, როგორც კი ვიწყებთ ტუტის დამატებას (En -ი აქაც პროტექტორია). ეს იმის ნიშანია, რომ მემბრანების ელასტიურობა ძალიან დაქვეითებულია და ვერ იტანს ფორმის ცვლილებებსაც კი. ეს შედეგი დადასტურდა ერითროციტების დეფორმაბილობის განსაზღვრით ფილტრის ქალაღზე ერითროციტების სუსპენზიის გაყონვის

სიჩქარის მიხედვით. ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, შეიძლება ვასკვნათ, რომ წყლის მიმართ ერიტროციტების მდგრადობა შედეგაა იმისა, რომ ნეიტრალურ გარემოში ხდება ნიკელის კომპლექსური კატიონების მიერ მემბრანაში წყლის შესაღწევი არხების დახშობა. როგორც ვხედავთ, კომპლექსური კატიონებში En , ამ შემთხვევაში, პროტექტორულ როლს ვეღარ ასრულებს.

მემბრანის ელასტიურობის შემცირებას ჩვენ ვუკავშირებთ ლიპიდურ კომპონენტთან Ni^{2+} -ის ურთიერთქმედებას. კერძოდ, შესაძლოა, ნიკელის იონები აღწევენ მემბრანის შიგნით და უკავშირდებიან ლიპიდების უარყოფითად დამუხტულ ბოლოებს (ფოსფატიდილსერინი და ფოსფატიდილინოზიტი), რითაც ერთი მხრივ, ასუსტებენ კავშირს მემბრანის ჰიდრატულ და ლიპიდურ შრეებს შორის, ხოლო მეორე მხრივ, ქმნიან დამატებით ბმებს ლიპიდების სხვადასხვა უბნებს შორის და ამით ზრდიან მემბრანის სიხისტეს.



ნახ. 4. ერიტროციტების ჰემოლიზის დიფერენციალური მრუდები. ჰემოლიზი გამოწვეულია $NaOH$ -ით. სუსპენზიის საწყისი ოპტიკური სიმკვრივეა 0,7

მიღებული შედეგების საფუძველზე ვასკვნით, რომ ნიკელის ტოქსიკური ზემოქმედების ერთ-ერთი ობიექტი ორგანიზმში არის ერიტროციტების მემბრანები და, ამასთანავე, მისი გავლენით ცვლილებას განიცდის მემბრანის ყველა კომპონენტი, გარდა ჰიდროფობული ცილებისა.

ნიკელის მავნე მოქმედების ხარისხი დამოკიდებულია მისი კოორდინაციული სფეროს შედგენილობასა და აგებულებაზე. კერძოდ, დიდი აგრესიულობით ხასიათდება ჰექსაკვა-კომპლექსები, ნიკელის კომპლექსებში ეთილენდამინის შემცველობა ახდენს პროტექტორულ მოქმედებას. ანიონური (Cl^- და SO_4^{2-}) გარემოს გავლენა უმნიშვნელოა.

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო ინსტიტუტი

შემოსულია 21.04.1991.

Л. К. ТКЕШЕЛАШВИЛИ, А. Э. ШВЕЛАШВИЛИ, О. В. ХУЛУЗАУРИ,
К. Д. ЦАКАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II) НА МЕМБРАНУ ЭРИТРОЦИТОВ

Резюме

Изучено влияние комплексных катионов никеля ($[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_4En]^{2+}$ и $[Ni(OH_2)_2En_2]^{2+}$) на резистентность эритроцитов человека к различным гемолизирующим агентам (Тритон-х-100, ДДС-Na, H_2O и $NaOH$).

Установлено, что катионы никеля (II) взаимодействуют со всеми компонентами мембран эритроцитов, за исключением гидрофобных белков.



L. K. TKESHELASHVILI, A. S. SHVELASHVILI, O. V. KHULUZAURI,
K. D. TSAKADZE

EFFECT OF NICKEL(II) COMPLEX CATIONS ON THE ERYTHROCYTE MEMBRANES

Summary

The effect of nickel (II) complex cations $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_4\text{En}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2\text{En}_2]^{2+}$ on the resistance of erythrocyte membrane to different hemolytic agents (Triton-x-100, DDS—Na, H_2O , NaOH) was investigated in vitro.

Nickel cation cause structural changes in all membrane components exception of hydrophobic proteins.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Thauer R. K., Diekert G. Trends Biochem. Sci., 1980, 3, 304.
2. შველასვილი ა. სადოქტორო დისერტაცია, თბილისი, თსუ, 1974.
3. Зедгинидзе И. Ш., Хулузаури О. В., Яковлев И. Л. Сообщения АН СССР, 1988, 2, 132.
4. Kirpatric F. H., Gordesky S. E. Biochim. Biophys. Acta, 1974, 345, 154—161.
5. Trinchler K. S. Orlova L. V. Biophysica, 1965, 10, 518.

შპს 543.74.062

ბ. ბოჭორიშვილი, ნ. თელია, ო. მანუგალაძე, ლ. გველესიანი,
 ნ. ბასარგინი

**3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლზოროდანიტან
 წარმოქმნილი ნიკელის შეფერილი კომპლექსის
 სპექტროფოტომეტრული შესწავლა**

გოგირდშემცველი პეტეროციკლური ამინები — როდანიტი და მისი ნაწარმები ფართოდ გამოიყენება ქიმიურ ანალიზში ზოგიერთი ელემენტის (Ag(I), Au(II), Cu(II), Lg(II), Pd(II), Pt(II) და ა. შ.) განსაზღვრისათვის [1, 2]. ამჟამადაც გრძელდება ინტენსიური მუშაობა როდანიტის ახალი ნაწარმების სინთეზირებისათვის. ამ რეაგენტების ერთი ნაწილი ჩვენს მიერ უკვე გამოკვლეულია. წინამდებარე ნაშრომში მიზნად დავისახეთ ახლადსინთეზირებული რეაგენტის 3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლზოროდანიტის* ნიკელის იონებთან ურთიერთმოქმედების დეტალური შესწავლა.

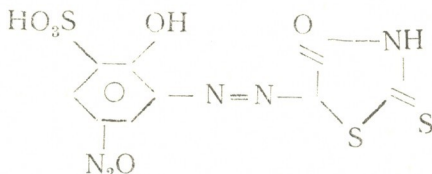
რეაგენტები და აპარატურა. ნიკელის სტანდარტული ხსნარის დასამზადებლად 1 გ მეტალურ ნიკელს ვხსნიდით 10 მლ მარილმჟავასა და აზოტმჟავას ნარევაში (1:1), ვაორთქლებდით მშრალ ნაშთამდე, ვუმატებდით 10—15 მლ მარილმჟავას ($\rho=1,19$) და კვლავ ვაორთქლებდით. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით 2-ჯერ აზოტმჟავას მოცილებამდე. ნაშთს ვხსნიდით 100 მლ 10%-იან მარილმჟავაში, ვაცხელებდით სრულ გახსნამდე, ვაცივებდით და ვანზავებდით გამოხდილი წყლით 1 ლ-მდე ($T=1$ მგ/მლ) [3].

3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლზოროდანიტის $1 \cdot 10^{-3}M$ სტანდარტულ ხსნარს ვამზადებდით 0,0420 გ წონაის გახსნით 100 მლ წყალში.

სამუშაო ხსნარებს ვამზადებდით სტანდარტულ ხსნარის განზავებით უშუალოდ ექსპერიმენტის დაწყების წინ.

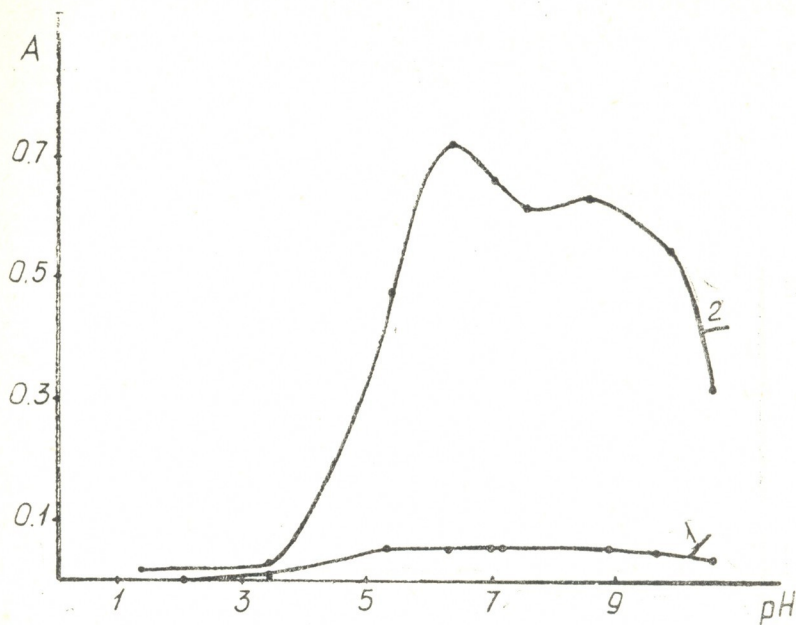
შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით სპექტროფოტომეტრზე Spectronom—360, ხოლო სარეაქციო არის pH-ს ვადგენდით პოტენციომეტრის (pH-673 M) დახმარებით.

3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლზოროდანიტი (HR) ნარინჯისფერი კრისტალური ფზენილია. მისი ზოგადი ფორმულაა:

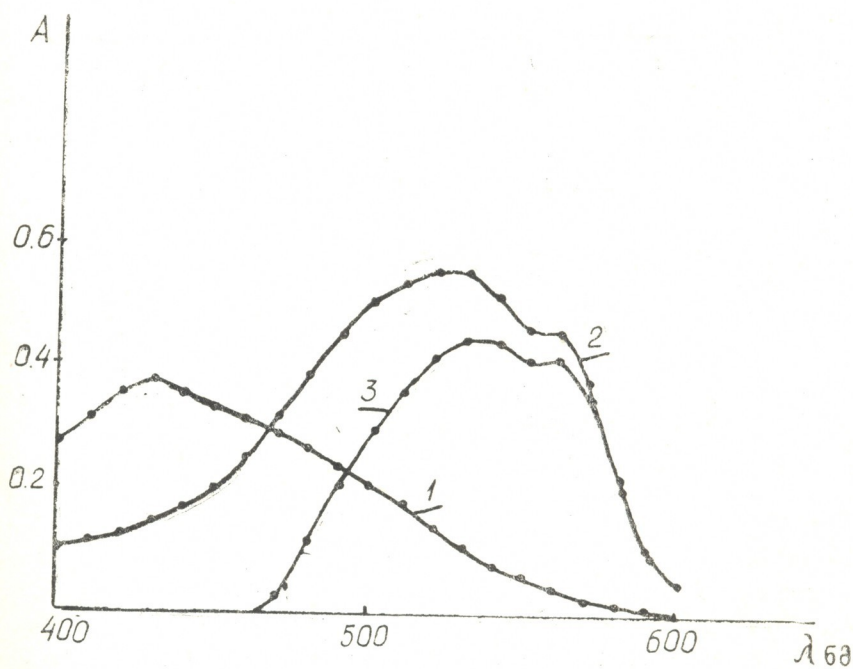


ამ რეაგენტის ურთიერთმოქმედების რეაქცია ნიკელის იონებთან მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა. კომპლექსწარმოქმნას აჩქარებს გაცხელება, რის

* სინთეზირებულია რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის გეოლოგიის, პეტროგრაფიის, მინერალოგიის და გეოქიმიის ინსტიტუტის ცენტრალურ ქიმიურ ლაბორატორიაში ქ. მ. კ. ი. როზოვსკის ხელმძღვანელობით.



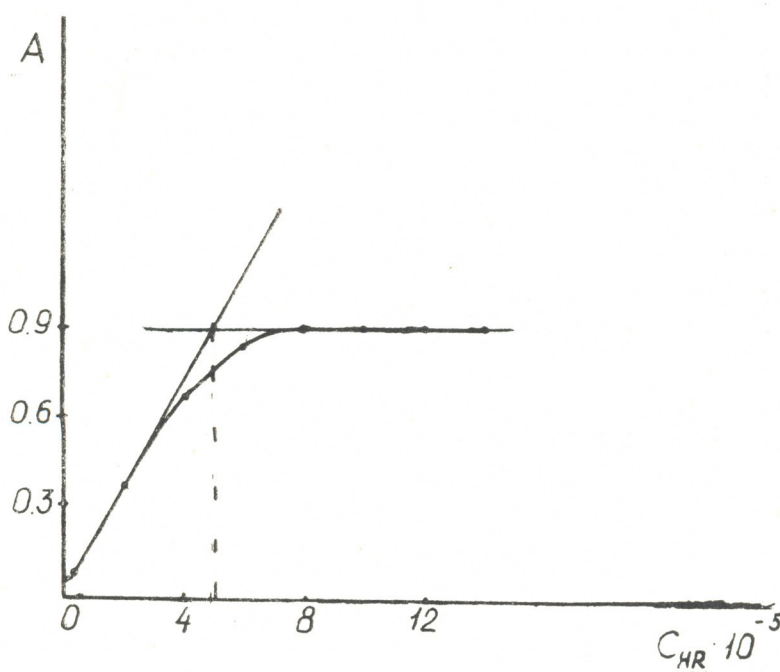
ნახ. 1. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გავლენა ხსნართა შეფერვის ინტენსივობაზე: 1—რეაგენტი, 2—კომპლექსი ($C_{Me}=2 \cdot 10^{-5} M$; $C_{HR}=4 \cdot 10^{-5} M$; $\lambda_{\text{ობს}} = 560 \text{ ნმ}$; $l=1 \text{ სმ}$; $t=40^\circ$)



ნახ. 2. შთანთქმის სპექტრები: 1 — რეაგენტი, 2 — კომპლექსი, 3 — დიფერენციალური მრუდი ($C_{Me}=1 \cdot 10^{-4} M$; $C_{HR}=2 \cdot 10^{-5} M$; $pH=6,1$; $l=1 \text{ სმ}$; $t=40^\circ$)

გამოც რეაქციას ვატარებდით 40°-ზე წარმოქმნილი მოწითალო-ნარინჯისფერი კომპლექსი მდგრადია 3 სთ-ის განმავლობაში. შეფერილი ხსნარების მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღწევა რეაგენტის 5-ჯერადი სიჭარბისას.

წყალბად-იონთა კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით ხდება კომპლექსის შეფერვის ინტენსიურობის ცვლილება. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე შევისწავლეთ pH-ის



ნახ. 3. კომპლექსის შედგენილობის დადგენა მოლურ თანფარდობათა მეთოდით ($C_{Me}=2 \cdot 10^{-5} M$; $pH=6,1$; $\lambda_{0,6}=560 \text{ ნმ}$; $l=1 \text{ სმ}$; $t=40^{\circ}C$; $C_{HR}=4 \cdot 10^{-6} M-14 \cdot 10^{-5} M$)

ფართო ინტერვალში ($pH=1-11$). pH-ზე ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულების მრუდზე (ნახ. 1) შეინიშნება ორი მაქსიმუმი, რაც მიუთითებს ხსნარში ორი კომპლექსის არსებობაზე, სუსტმყავა ($pH=6,1-6,8$) და სუსტტუტე ($pH=8,5$) გარემოში.

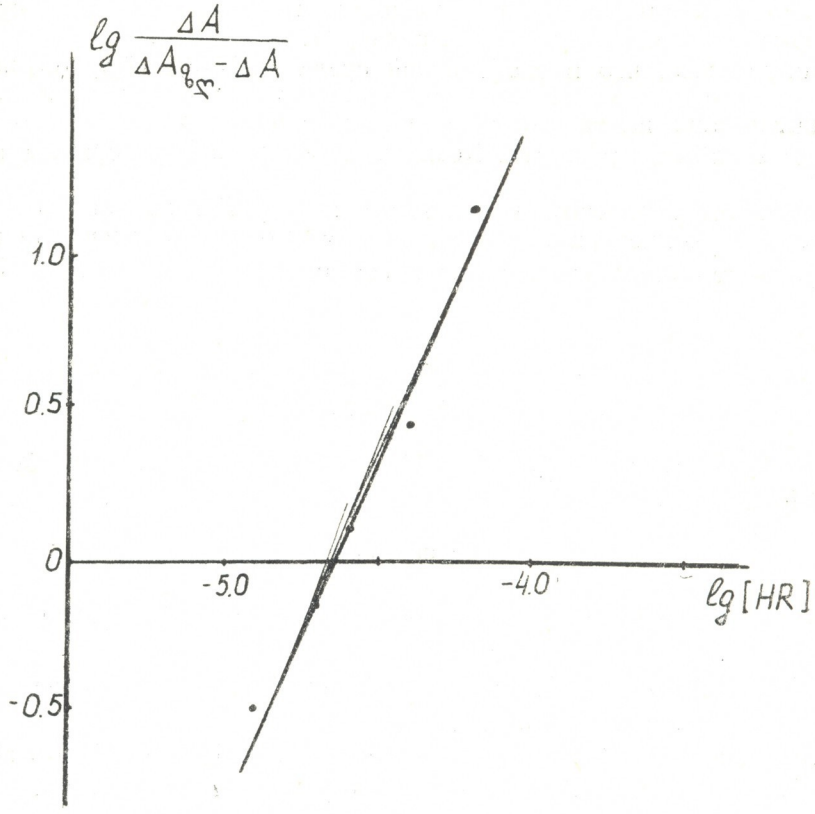
შემდგომი გამოკვლევები ვაწარმოეთ სუსტმყავა ($pH=6,1-6,8$) გარემოში — მაქსიმალური შეფერვის ინტენსიურობის პირობებში.

შეფერილი ხსნარების შთანთქმის სპექტრების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ 3-სულფო-5-ნიტროოქსიბენზოლზოროდანთან წარმოქმნილი ნიკელის კომპლექსის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 520—530 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ხოლო რეაგენტის შთანთქმის მაქსიმუმი — 430 ნმ ტალღის სიგრძეზე (ნახ. 2). კომპლექსის შთანთქმის მუდმივა $\epsilon=1,025 \cdot 10^5$. კომპლექსის შეფერილი ხსნარები ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილება ნიკელის იონების კონცენტრაციის ფართო ინტერვალში: 0,1—1,0 მკგ/მლ.

კომპლექსი მორეაგირე კომპონენტების დადგენის მიზნით გამოყენებული იყო იზომოლური სერიის, მოლურ თანფარდობათა, სტარიკ-ბარბანელის წონასწორობის გადახრის მეთოდები. ერთმნიშვნელოვნად დად-

გინდა, რომ კომპლექსში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა შეადგენს
 $Ni : HR = 1 : 2$ (ნახ. 3; 4.).

განსაზღვრის მეთოდიკა. ნიკელის იონების სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრის მიზნით, ჭიქებში შეგვქონდა საკვლევი ხსნარი, რომელიც 3—30 მკგ მეტალს შეიცავდა. ვამატებდით 2.5 მლ $1 \cdot 10^{-3} M$ რეაგენტს,



ნახ. 4. კომპლექსის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით ($C_{Me} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $pH = 6,1$; $\lambda_{ობგ} = 560$ სმ; $II = I სმ$; $t = 40^{\circ}C$; $C_{HR} = 8 \cdot 10^{-6} M - 24 \cdot 10^{-6} M$)

ხსნარის მოცულობა გამოხდილი წყლით მიგვყავდა 20 მლ-მდე, ვქმნიდით საჭირო არეს 5%-იანი უროტროპინით და ვზომავდით pH-ს. შემდეგ ხსნარი გადაგვქონდა 25 მლ-იან საზომ კოლბაში, ვაცხელებდით 40° და ოთახის ტემპერატურამდე გაცივების შემდეგ ვზომავდით ოპტიკურ სიმკვრივეს.

3-სულფო-5-ნიტროქსიბენზოლაზოროდანინით ნიკელის განსაზღვრას ხელს არ უშლის Mn (II) ნებისმიერი თანაფარდობით, Zn (II) (1:1); Pb(II) (1:50), Cd(II) (1:100), Sn(II) (1:10), Hg(II) (1:10), Ag(I) (1:10), Au(III) (1:1) რაც შეეხება Co(II), Cu(II), Fe(III), Cr(III) იონებს, ისინი ხელს უშლიან ნებისმიერი თანაფარდობით.

ამრიგად, ჩვენს მიერ შემუშავებულია ნიკელის ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდი სუფთა ხსნარებში, რომელიც შეიძლება გამოვიყენოთ სხვადასხვა ობიექტში ნიკელის სპექტროფოტომეტრული განსაზღვრისათვის.

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის
 სახელმწიფო უნივერსიტეტი

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ С 3-СУЛЬФО-5-НИТРООКСИБЕНЗОЛАЗОРОДАНИНОМ

Резюме

Спектрофотометрическим методом изучена система 3-сульфо-5-нитрооксибензолазороданин—никель (II).

Установлено, что в слабокислой среде ($\text{pH}=6,1-6,8$) образуется красно-оранжевый комплекс с соотношением $\text{Ni:HR}=1:2$. Максимальная оптическая плотность окрашенных растворов достигается при 5-кратном избытке реагента. Комплексообразование ускоряется нагреванием.

Растворы комплексов подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бееера в интервале концентраций ионов никеля $0,1-1,0$ мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения комплекса составляет $\epsilon = 1,025 \cdot 10^5$ ($\lambda_{\text{opt}} = 560\text{nm}$)

KN. N. BOCHORISHVILI; N. M. TELIA; O. V. MANJGALADZE;
L. T. GVELESIANI; N. N. BASARGIN

THE SPECTROMETRAL STUDY OF NICKEL COLOURED COMPLEX, FORMED FROM 3-SULPHO-5-NITRO - OXYBENZOLAZORODANYNE

Summary

The 3-sulpho-5-nitrooxybenzolazorodanyne—nickel (II) system has been studied by the spectrometral method.

It's established, that in a weak acid medium the red-orange complex is formed with the ratio $\text{Ni:HR}=1:2$.

Maximum optical density of the complex solutions is obtained at five-fold exes of reagent. Heating speeds up the process of complexation.

The complex solutions obey the Buger - Lambert-Beer law in a wide range of nickel ions concentrations: $0,1-1,0$ mcg/ml. An approximate Molar absorption coefficient of the complex is $\epsilon = 1,025 \cdot 10^5$ ($\lambda_{\text{opt}} = 560\text{nm}$).

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Волченкова В. А., Зубкова Л. С. Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1976, 132.
2. Манджгаладзе О. В., Телия Н. М., Басаргин Н. Н., Чичуа Д. Г., Какабадзе Е. Г. Сообщения АН Грузии, 1991, 142, I, 65.
3. Мейке В. А. Руководство для препараторов химико-аналитических лабораторий. М.: Госгеолтехиздат, 1956, 248.

შპს 546648 : 543.422

ზ. სვანიძე, ნ. ლაბახიშვილი

**თუთიის კონცენტრირების მეთოდი კომპლექსწარმოქმნელი
სორბენტის გამოყენებით ბუნებრივ და ჩამდინარე
წყლებში მისი განსაზღვრის დროს**

დღეისათვის ფართო გამოყენებას პოულობს ბოჭკოვანი სორბენტები, რომლებიც ხასიათდებიან კომპლექსწარმოქმნელი თვისებებით. სორბენტები გამოიყენებიან მიკროელემენტების კონცენტრირებისა და გამოყოფისათვის ხსნარებიდან, წარმოების წყლის გასაწმენდად, ქიმიურ ანალიზში [1, 2].

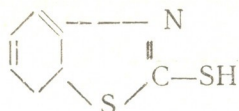
ბოჭკოვანი სორბენტების კომპლექსწარმოქმნელი თვისებები განისაზღვრება ფუნქციონალური ჯგუფების ბუნებით და ხშირად ხასიათდებიან კომპლექსების მდგრადობის მუდმივებით, რომლებიც წარმოიქმნებიან მეტალის იონებით სორბენტის ფაზაში. ამ ფაზაში კომპლექსის წარმოქმნა შეიძლება მოხდეს არა მხოლოდ შეყვანილ ხელატწარმოქმნელ ჯგუფებთან, არამედ დონორის ატომებთან, რომლებიც იმყოფებიან პოლიმერული მატრიცის ჯაჭვში [3, 4].

კომპლექსწარმოქმნელი სორბენტების გამოყენება მიკროელემენტების კონცენტრირებისათვის ბუნებრივ წყლებში ძალზე პერსპექტიულია, ეს განპირობებულია მათი მაღალი არჩევითობით დიდი მოცულობის ხსნარებიდან ელემენტების გამოყოფის დროს, კონცენტრირების მეთოდების ექსპრესულობით და კონცენტრირების შემდეგ ელემენტების განსაზღვრის შესაძლებლობებით უშუალოდ სორბენტის ფაზაში.

კომპლექსწარმოქმნელი სორბენტები გამოიყენება მრავალი ტიპის წყლებისათვის, მათ შორის ტუტე და ტუტემიწათა ლითონების მარილების მაღალი კონცენტრაციის დროს. კონცენტრირების მეთოდები ხელატური სორბენტების გამოყენებით გამოირჩევა შესრულების სიმარტივით და საშუალებას იძლევა ჩატარდეს ელემენტების მიკრორაოდენობების განსაზღვრა. დღეისათვის სინთეზირებულია მრავალი ბოჭკოვანი კომპლექსწარმოქმნელი სორბენტი სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფებით. ერთმხრივ, ბევრი მათგანი ნაკლებად არის შესწავლილი, რის გამოც არ აქვს პრაქტიკული გამოყენება. მნიშვნელოვანი წარმატებაა მიღწეული ხელატური სორბენტების გამოყენებისა მიკროელემენტების განსაზღვრისათვის ბუნებრივ წყლებში [5].

სამუშაოს მიზანდასახულობაა კადმიუმისა და თუთიის კონცენტრირების მეთოდის შემუშავება მოდელურ ხსნარებში კომპლექსწარმოქმნელი ბოჭკოვანი სორბენტების გამოყენებით მათი შემდგომი განსაზღვრისათვის ატომურ-აბსორბციული მეთოდით ბუნებრივ და ჩამდინარე წყლებში.

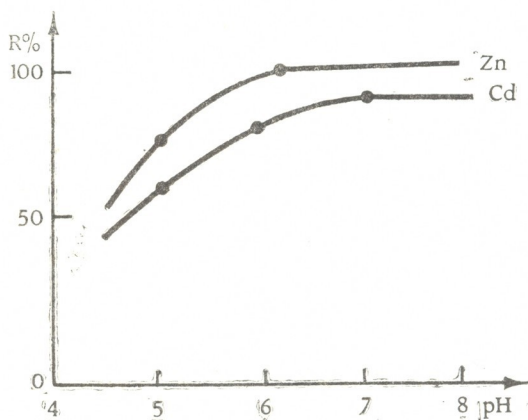
კადმიუმისა და თუთიის კონცენტრირების სორბციული მეთოდით დამუშავებისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებულია ბოჭკოვანი სორბენტი ПОЛИОРГС VIII — დეჰიდრირებული პოლივინილის სპირტისა და 2-მერკაპტობენზოტიზოლის ფუძეზე. სორბენტი წარმოადგენს მუქ ყავისფერ ბოჭკოს და შეიცავს შემდეგ ჯგუფებს:



სორბენტი რეკომენდებულია მძიმე მეტალების კონცენტრირებისათვის [2].

სორბცია ჩატარდა სტატიკურ პირობებში მინერალური წყლის „ბორჯომის“ ტიპის მოდელურ ხსნარებში. განსაზღვრისათვის გამოყენებულია სატურნ—2 მარკის ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრი, რომელიც უზრუნველყოფს განსაზღვრის მაღალ სიზუსტეს. სტანდარტული ხსნარები გ/ლ-ის შემცველობით დამზადებულია [6]. შედარებით მცირე შემცველობის ხსნარები კი თანდათანობითი განზავებით.

ხსნარში წყალბადის იონების კონცენტრაცია წარმოადგენს მნიშვნელოვან ფაქტორს კომპლექსწარმოქმნელი სორბენტების მეშვეობით ლითონების გამოყოფისას. გაწონასწორებულ ხსნარში pH-ის შეცვლასთან ერთად იცვლება სორბენტის ფუნქციონალური ჯგუფების მდგომარეობა, მათი უნარი სხვადასხვა ელემენტთა კომპლექსწარმოქმნისათვის [2, 7], კადმიუმისა და თუთიის რაოდენობრივი გამოყოფისათვის ოპტიმალური პირობების შესარჩევად შევისწავლეთ მათი განაწილება ხსნარსა და სორბენტს შორის pH-საგან დამოკი-



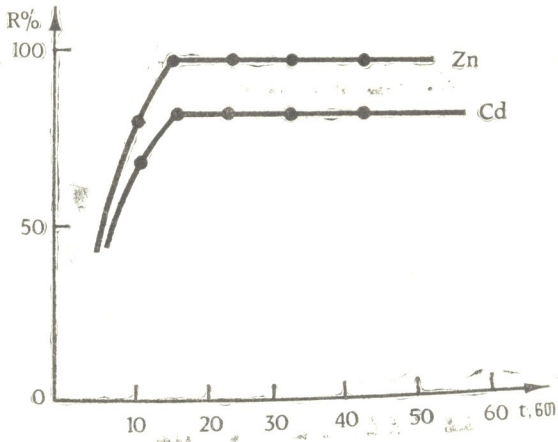
ნახ. 1. კადმიუმისა და თუთიის სორბციის ხარისხის დამოკიდებულება pH-ზე

დებულებით (ნახ. 1). ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ თუთიის რაოდენობრივი გამოყოფა სორბენტზე 95—100%-ის ოდენობით მიიღწევა 5,5—6 pH-ის დროს. კადმიუმისა კი 82—88% (6,5—7 pH-ის დროს). სორბციის დრო საკმარისია 15 წთ (ნახ. 2). ვინაიდან აღნიშნულ სორბენტზე კადმიუმის სრული სორბცია არ მიიღწევა, ამიტომ მიზანშეწონილად მივიჩინეთ მხოლოდ თუთიის სორბციის ოპტიმალური პირობების დადგენა.

ბუნებრივი წყლები შეიძლება მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდნენ მარილოვანი შედგენილობით, ამიტომ ქვემოთ (ნახ. 3) ნაჩვენებია ხსნარების იონური ძალის გავლენა მეტალთა სორბციაზე.

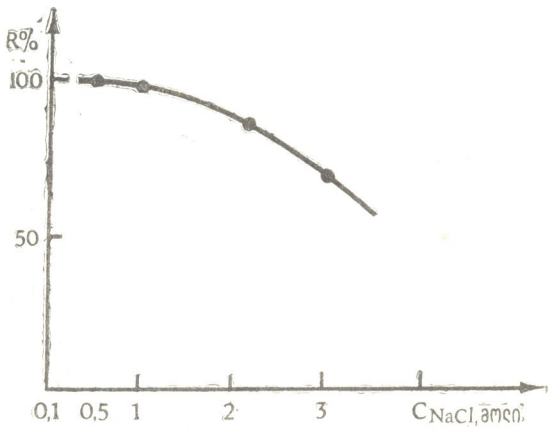
ცნობილია, რომ ხსნარის იონური ძალა დიდ გავლენას ახდენს კომპლექსწარმოქმნელი სორბენტებით იონების სორბციაზე. ეს გამოწვეულია იმით, რომ სორბენტების ფუნქციონალური ჯგუფების კომპლექსწარმოქმნელი თვისებები დამოკიდებულია იონური ძალის სიდიდეზე. მარილებას ფონს ცვლილებასთან ერთად იცვლება სორბენტის გაჯირჯება, მისი სელექტური თვისე-

ბები, საანალიზო ხსნარში სორბირებული იონების მდგომარეობა [7]. მარილების ბუნების და კონცენტრაციის ცვლის დროს ხსნარებში იცვლება აგრეთვე იონების შესაბამისი ფორმების თანაფარდობა [8—10]. თუთიის სორბციაზე იონური ძალის მოქმედება იცვლება ხსნარებში NaCl-ის კონცენტრაციის



ნახ. 2. კადმიუმისა და თუთიის სორბციის ხარისხის დამოკიდებულება დროზე

ცვლით 0,1-დან 3 მ-დე. ნატრიუმის ქლორიდის 1 მ-ზე მაღალი კონცენტრაციის დროს თუთიის გამოყოფის ხარისხი მნიშვნელოვნად მცირდება. ვინაიდან ბუნებრივ წყლებში მარილების შედგენილობა არ აღემატება 1 მ-ს, ამიტომ სორბენტი ПОЛИОРГС VIII შეიძლება გამოყენებული იქნას ასეთი ხსნარებიდან თუთიის კონცენტრირებისათვის.



ნახ. 3. Na-ის კონცენტრაციის გავლენა თუთიის სორბციაზე

სორბციის ოპტიმალური პირობები განხილული ხსნარების სხვადასხვა მოცულობათა ფარდობების დროს სორბენტის ფაზაში მოცემულია № 1 ცხრილში.

თუთის სორბცია ხსნარის სხვადასხვა მოცულობების ფარდობისას სორბენტის მასასთან.

ხსნარის მოცულობის ფარდობა სორბენტის მასასთან V:m; მლ/გ	სორბენტის მასა, გ	სორბციის ხარისხი, %
400	0,5	100,0
500	0,4	100,0
1000	0,2	100,0
2000	0,1	100,0
4000	0,05	92,0

როგორც ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, 200 მლ მოცულობის ხსნარიდან თუთის მთლიანი გამოყოფა (C_{21} -0,1 მკგ/მლ) მიიღწევა 0,1 გ სორბენტის გამოყენებისას, ე. ი. V/m-2000 ფარდობისას. ამგვარად, 1 ლ ხსნარიდან თუთის გამოყოფისათვის საკმარისია 0,5 გ სორბენტი.

თუთის კონცენტრირების მეთოდის შემოწმების შედეგები
V=100 მლ, n=3

თუთის კონცენტრაცია ხსნარებში, მკგ/მლ	შეყვანილია, მკგ/მლ	ნაპოვნია, მკგ/მლ	ფარდობითი ცდომილება, %
0,01	0,01	0,021	+5,0
0,02	0,01	0,029	-3,3
0,03	0,01	0,039	-2,5
0,05	0,01	0,072	+2,8
0,07	0,01	0,082	+2,5

თუთის დესორბციის ოპტიმალური პირობების დასადგენად ელუენტების სახით გამოვიყენეთ სხვადასხვა კონცენტრაციის აზოტმჟავა (0,1—5 მ), რის შედეგადაც დავადგინეთ, რომ თუთის დესორბციისათვის 0,5 გ სორბენტზე სტატიკურ პირობებში საკმარისია 10 მლ 2 მ აზოტმჟავა. კონტაქტის დრო 20 წთ.

თუთის შემცველობა ზოგიერთ ბუნებრივ წყლებში
n = 3

წყლის სინჯი	თუთის შემცველობა, მკგ/ლ
კაპურლილი № 17	29,0±0,7
კაპურლილი № 20	26,0±0,6
წყარო	10,0±0,7

თუთის შემცველობა ზოგიერთ ჩამდინარე წყლებში
n = 3

წყლის სინჯი	თუთის შემცველობა, მკგ/ლ
ბუნქტი 1	16,0±0,6
ბუნქტი 2	21,0±0,9
ბუნქტი 5	67,2±0,3

ექსპერიმენტის შედეგად დადგენილი თუთიის კონცენტრირების მეთოდიკა მოდელურ ხსნარებში (სტატიკურ პირობებში) **ПОЛИОРГС VIII** სორბენტის გამოყენებით მოიცავს სორბცია-დესორბციის პროცესს.

სორბცია: 1000 მლ მოცულობის წყლის სინჯი, რომელსაც წინასწარ დამატებული აქვს თუთიის გარკვეული რაოდენობა (0,01—1 მკგ/ლ), დაგვყავს pH ~ 6-მდე HCl-ის ან NaOH-ის დამატებით, რის შემდეგაც მასში შეგვყავს 0,5 გ სორბენტი და ვანჯღრევთ (სანჯღრევი აპარატის საშუალებით) 0,5 სთ-ის განმავლობაში. ხსნარს გადმოვღვრით, სორბენტს კი ვრეცხავთ გამოხდილი წყლით 2-3-ჯერ, ვწურავთ მინის წკირით და ვახდენთ მასში თუთიის დესორბციას.

დესორბცია: თუთიით დატვირთულ სორბენტს ვამატებთ 10 მლ 2 მ-ის HNO₃-ს და ვაყოვნებთ 20 წთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ხსნარს გადმოვიტანთ მზომ კოლბაში და ვსაზღვრავთ მასში თუთიის რაოდენობას ატომურ-აბსორბციული მეთოდით [11], რისთვისაც აღნიშნული ხსნარის ალიქვოტურა ნაწილს 20 მკლ-ის მოცულობით შეგვყავს გრაფიტის ღუმელში.

თუთიის კონცენტრირების მეთოდიკის სისწორე შემოწმებული იქნა „შეყვანილია — ნაპოვნია“-ს მეთოდით [12]. შედეგები მოყვანილია № 2 ცხრილში.

შემუშავებული მეთოდი გამოყენებულია თუთიის განსაზღვრისათვის ბუნებრივ და ჩამდინარე წყლებში (ცხრ. 3, 4).

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.03.1991

З. СВАНИДЗЕ, Н. ДАБАХИШВИЛИ

МЕТОД КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО СОРБЕНТА ПРИ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИИ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Резюме

Разработан метод концентрирования цинка в природных и сточных водах, для чего использован перспективный комплексообразующий волокнистый сорбент.

Установлены оптимальные условия сорбции и десорбции цинка.

Разработка метода концентрирования цинка в модельных растворах предназначена для его последующего определения атомно-абсорбционным методом в природных и сточных водах.

Z. SVANIDZE, N. DABAKHISHVILI

ZINC CONCENTRATION METHOD WITH THE USE OF COMPLEXOFORMING SORBENTS WHILE ITS DETERMINATION IN NATURAL AND SEWAGE WATERS

Summary

Zinc concentration method in the model solutions has been worked out with the use of the most perspective complexoforming fibrous sorbent. Optimal conditions for zinc sorbtion and desorbtion have been investigated and determined.



The worked out methodic was checked by "introduced - obtained method", which provides accuracy of methodic. Zinc concentration method in the model solutions was meant for its later determination in natural and sewage waters.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Басаргин Н. Н., Разовский Ю. Г., Жирова В. М. В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980, 82—116.
 2. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 171.
 3. Чайкина Е. А., Гольбрайх Л. С., Роговин З. А. Высокомол. соединения. 1967, 9, 5, 1168—1173.
 4. Толмачев В. Н., Морошкин А. В., Луговская З. А. Высокомол. соединения, 1972, 14, 5, 389—391.
 5. Lieser K. H., Breitwesser E., Вигба Р., Робег Н. М., Spatz R. *Mikrochim. acta.* 1978, 1, 9, 363.
 6. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 398.
 7. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, 336.
 8. Линник Н. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометиздат, 1986, 296..
 9. Рахманов У. Н. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1984.
 10. Мантуога М. Ф. С., Рексон А., Rilleу С. Р, *Estuarine and coastae marine science*, 1978, 6, 387—408.
 11. Сванидзе З. С., Седых Э. М., Банных Л. Н., Мясоедов Б. Ф. *Ж. анал. хим.*, 1987, 43, 11, 1989—1994.
 12. Мясоедова Г. В., Щербинина Н. И., Сванидзе З. С., Варшал Г. М., Мясоедов Б. Ф. *Ж. анал. хим.*, 1986, 41, 3, 477—480.
-

УДК 543.544

О. Д. НАЙДЕНОВ, А. А. РЯЗАНЦЕВ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХАЛЦЕДОНА В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время одним из основных аналитических методов является газожидкостная хроматография. Успешное применение данного метода зависит от правильного выбора условий эксперимента, где значительную роль играет природа твердого носителя.

К твердым носителям предъявляется ряд таких требований, как химическая инертность, отсутствие адсорбционной и каталитической активности, высокая термостабильность, механическая прочность и другие. В работах [1, 2] отмечается возможность применения материалов из местного минерального сырья в качестве твердых носителей, которые по хроматографическим свойствам мало уступают фирменным образцам.

В данной работе была изучена возможность использования в качестве твердого носителя природного халцедона, который представляет собой кварцевый минерал с высоким содержанием кремнезема. Предметом наших исследований стал халцедон Гундинского месторождения Бурятии.

Для исследования было подготовлено 3 образца. Образец 1 представлял собой природный халцедон, 2 — обработанный халцедон и образец 3 — обработанный халцедон с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ). В качестве НЖФ использовали Апиэзон К со степенью пропитки 10%. Образец 2 был получен путем химической и термической обработки природного халцедона по методике, предложенной в работе [2].

Химический состав образцов 1 и 2 показал, что обработанный халцедон характеризуется более низким содержанием каталитически активных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 (таблица 1).

Таблица 1

Химический состав твердых носителей в % (вес.)

Образец	Влага, потери при прокалив.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
1	1,66	96,51	0,36	0,19	0,07	0,01	0,23	0,28	0,05	0,13	—
2	0,36	97,08	0,12	0,05	0,03	0,01	0,22	—	0,02	0,11	0,02

Большое значение для определения времени удерживания и эффективности разделения имеют физико-химические характеристики твердого носителя. Из наиболее важных показателей определены насыпной вес, удельная поверхность, рН поверхности и механическая прочность (таблица 2). Удельную поверхность определяли по объему удерживания [3]. Остальные физико-химические показатели найдены экспериментальным путем по известным методикам [4]. Для сравнения приведены данные по Хромосорбу W [5]. Из таблицы 2 видно,

что образец 2 обладает хорошими показателями по приведенным параметрам.

Хроматографические исследования проводили на лабораторном хроматографе «Хром-4» с детектором по теплопроводности. Длина хроматографической колонки — 1 м, диаметр — 3 мм. Диаметр зер-

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики твердых носителей

Физические показатели	Образец 1	Образец 2	Хромосорб W
Насыпной вес, г/см ³	1,33	0,34	0,33
Удельная поверхность, м ² /г	0,1	0,88	1,25
pH поверхности	8,2	8,5	8—10
Механическая прочность	97,8	89,0	—

нения исследуемых образцов составлял 0,25—0,5 мм. Наполненные колонки активировали в токе газа-носителя (гелий) в течение 3—4 часов при 250°. Скорость газа-носителя — 30 мл/мин.

Т а б л и ц а 3

Значения ВЭТТ и коэффициента ν на твердых носителях

Компоненты	Образец 2				Образец 3			
	80°C		120°C		80°C		120°C	
	ВЭТТ, пм	ν	ВЭТТ, пм	ν	ВЭТТ, пм	ν	ВЭТТ, пм	ν
пентан	9,45	0,54	15,57	0,60	4,27	0,75	5,44	0,91
гексан	11,39	0,50	13,43	0,55	3,43	0,78	3,36	0,83
гептан	15,05	0,46	19,39	0,66	3,51	0,83	3,54	0,95
ацетон	65,87	0,17	35,55	0,22	8,18	0,33	3,89	0,50
метилэтилкетон	91,28	0,12	15,42	0,31	8,51	0,36	6,65	0,54
пропанол	24,64	0,26	20,54	0,40	11,27	0,38	7,31	0,52
бутанол	21,20	0,16	18,44	0,42	12,14	0,24	6,62	0,53
изо-бутанол	31,25	0,13	20,32	0,39	11,55	0,28	6,55	0,50
бензол	12,65	0,52	18,20	0,41	3,45	0,98	4,10	1,00
толуол	10,10	0,44	12,46	0,40	3,11	0,99	3,06	0,94
n-ксилол	11,16	0,33	15,31	0,50	4,01	0,99	2,84	0,94

Т а б л и ц а 4

Коэффициент разделения K_1 отдельных бинарных смесей на образце 3

Бинарная смесь	K_1
пентан-гексан	0,83
гексан-гептан	1,05
ацетон-метилэтилкетон	0,65
бензол-толуол	1,82
толуол-n-ксилол	1,72
пропанол-бутанол	0,74

В качестве модельных смесей использовали предельные и ароматические углеводороды, спирты и кетоны.

С целью оценки эффективности колонок с разными твердыми носителями, а также выяснения факторов, влияющих на скорость раз-

мытия разделяемых компонентов, была использована величина высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Мерой адсорбционной активности твердого носителя является коэффициент асимметрии ν , который определяли как отношение ширины тыла к ширине фронта, измеренных на половине высоты пика [6].

Проведенные газохроматографические исследования показали, что образец 1 не в состоянии разделить модельные смеси из-за высокой адсорбционной активности.

Сравнение ВЭТТ и ν для образцов 2 и 3 при температурах 80° и 120° (таблица 3) показало, что нанесение жидкой фазы значительно увеличивает эффективность колонки с исследуемым твердым носителем, так как неподвижная фаза подавляет действие отдельных ад-

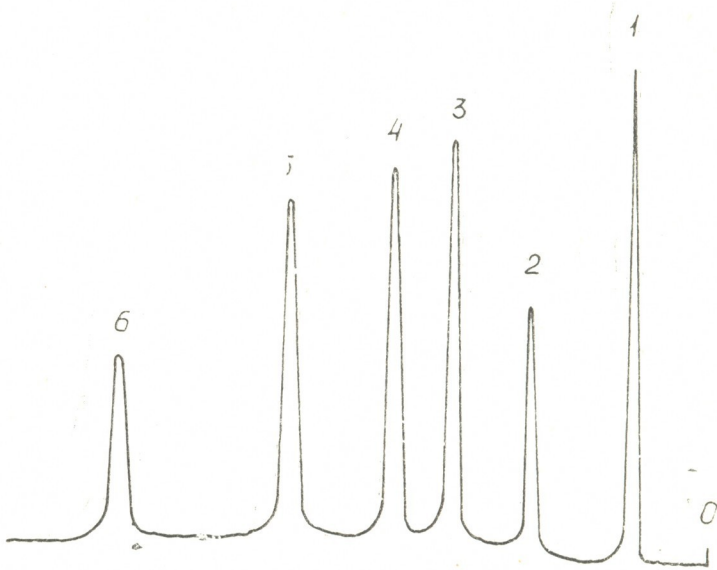


Рис. 1. Хроматограмма разделения модельной смеси: 1—пентан, 2—гексан, 3—гептан, 4—бензол, 5—толуол, 6—п-ксилол

сорбционных центров на поверхности обработанного халцедона.

Изучение зависимости ВЭТТ от рабочей температуры интервале от 80° до 160° показало, что наиболее эффективно колонки работают при 120°

Критерием качества разделения веществ является коэффициент разделения. Для определения коэффициента разделения использовали критерий Жуховицкого—Туркельтауба K_1 [7]. K_1 растет от 0,5 до бесконечности с увеличением расстояния между пиками и уменьшением ширины пика. Расчет K_1 отдельных бинарных смесей (таблица 4), выполненный для образца 3, показал, что обработанный халцедон с Апиезоном К обладает хорошими разделительными свойствами по отношению к предельным и ароматическим углеводородам.

На рис. 1 показана хроматограмма разделения модельной смеси пентан-гексан-гептан-бензол-толуол-п-ксилол, полученная в режиме температурного программирования рабочей колонки от 30° до 120° (10° С/мин) на образце 3.



Таким образом, проведенные исследования показали, что природный халцедон, подвергнутый химической и термической обработке, соответствует требованиям, предъявляемым к твердым носителям, и пригоден для применения в газожидкостной хроматографии.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили
АН Грузии

Поступило 01.04.1990

ო. ნაიდენოვი, ა. რიაზანტსევი, თ. ანდრონიკაშვილი

**ხალცედონის გამოყენების შესაძლებლობა მყარ
სარჩულად გაზ-თხევად ქრომატოგრაფიაში**

რეზიუმე

შესწავლილია გუდინსკის ადგილმდებარეობის ხალცედონის (ბურიატია) გამოყენების შესაძლებლობა მყარ სარჩულად გაზ-თხევად ქრომატოგრაფიაში. დადგენილია ბუნებრივი ხალცედონის და მის საფუძველზე მიღებული სარჩულის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. ნაპოვნია, რომ უძრავ ფაზას, რომელიც წარმოადგენს შესაბამისი მეთოდით დამუშავებულ ხალცედონს დაფენილს აპიეზონ K-თი, გააჩნია კარგი დამყოფი თვისებები არომატული და ნაჯერი ნახშირწყალბადების მიმართ.

O. D. NAIDENOV, A. A. RYAZANTSEV, T. G. ANDRONIKASHVILI

**ON THE POSSIBILITY OF USING CHALTSEDONY AS A SOLID
SUPPORT FOR GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY**

S u m m a r y

The possibility of using chaltседony of Cundin deposit (the Buryat) as a solid support for gas-liquid chromatography has been studied. Physico-chemical characteristics of natural chaltседony and the solid carrier obtained on its basis have been defined. It was found, that the stationary phase represented by accordingly processed chaltседony covered by Apiezon K has good separating properties for aromatic and limiting hydrocarbons.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Уротадзе С. Л., Мдивнишвили О. М., Уридия, Л. Я., Лаперашвили Л. Я. Адсорбенты и твердые носители в газовой хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1979, 70—75.
2. Квернадзе Т. К., Лаперашвили Л. Я. Газовая хроматография. Тбилиси: Мецниереба, 1986, 46—61.
3. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970, 159 с.
4. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975, 200 с.
5. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1987, 308 с.
6. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.
7. Жуховицкий А. А., Туркельтауб И. М. Газовая хроматография. М.: Гостехиздат, 1962.

УДК 543.544.45.65.011.56

К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, М. М. ГЛАЗЫРИН

АВТОМАТИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА. 2. ОБРАБОТКА ДАННЫХ НА ЭВМ СМ-1420

Одним из направлений автоматизации хроматографических приборов является использование средств вычислительной техники с соответствующим программным обеспечением. Это позволяет повысить точность обработки, особенно при плохом качестве исходной информации (сильный дрейф, шумы, малое соотношение сигнал/шум), значительно сократить время обработки и др.

Математические методы обработки хроматографической информации изложены в ряде работ отечественных и зарубежных авторов [1—8].

Настоящая работа посвящена созданию программных средств для обработки хроматографических экспериментальных данных. Эксперименты проводили с помощью автоматизированной системы, которая построена авторами и реализована на базе ЭВМ СМ-1420 [9].

Предлагаемая программа «СНРОМ» включает:

- фильтрацию входного сигнала от высокочастотного шума и кратковременных выбросов;
- определение и отсечение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевой линии;
- определение характерных точек пика;
- определение высоты и площади пиков, скорректированных с учетом положения нулевой линии;
- расчет неразделенных пиков;
- определение асимметрии пиков;
- подсчет индексов удерживания;
- количественный расчет методом внутренней нормализации;
- вывод результатов обработки на печатающее устройство.

Блок-схема программы «СНРОМ» приведена на рис. 1.

Хроматографический сигнал представляет ряд дискретных отсчетов (выборок), записанных в виде файла на магнитном носителе.

В программе осуществляется обработка группированных выборок, формирующихся путем суммирования исходных выборок, благодаря чему производится фильтрация входного сигнала от высокочастотного шума и поддерживается постоянное число группированных выборок на пик.

В качестве характеристики ширины пика используется передний фронт пика, на который должно приходиться от 9 до 18 группированных выборок. При превышении верхней границы происходит настройка на более широкий пик: удвоение коэффициента группирования и изменение подсчитанных характеристик сигнала (шума, дрейфа).

Начальный коэффициент группирования выборок вводится оператором в начале программы путем задания ширины переднего фронта первого пика. Детектирование и нелинейная фильтрация выбросов осуществляются путем проведения параболы по 5 группированным выборкам. Для распознавания топологических ситуаций используется цифровой фильтр, вычисляющий ее по 7 группированным выборкам.

При распознавании топологических ситуаций, особенно при микропримесей с малым соотношением сигнал/шум, важно точную оценку уровня шума. В качестве шума используется сглаженное при помощи экспоненциального фильтра с большой постоянной времени значение модуля скорректированной на нулевую линию первой производной. Значение шума, умноженное на 5, является шумовым порогом и используется для детектирования начала пика.

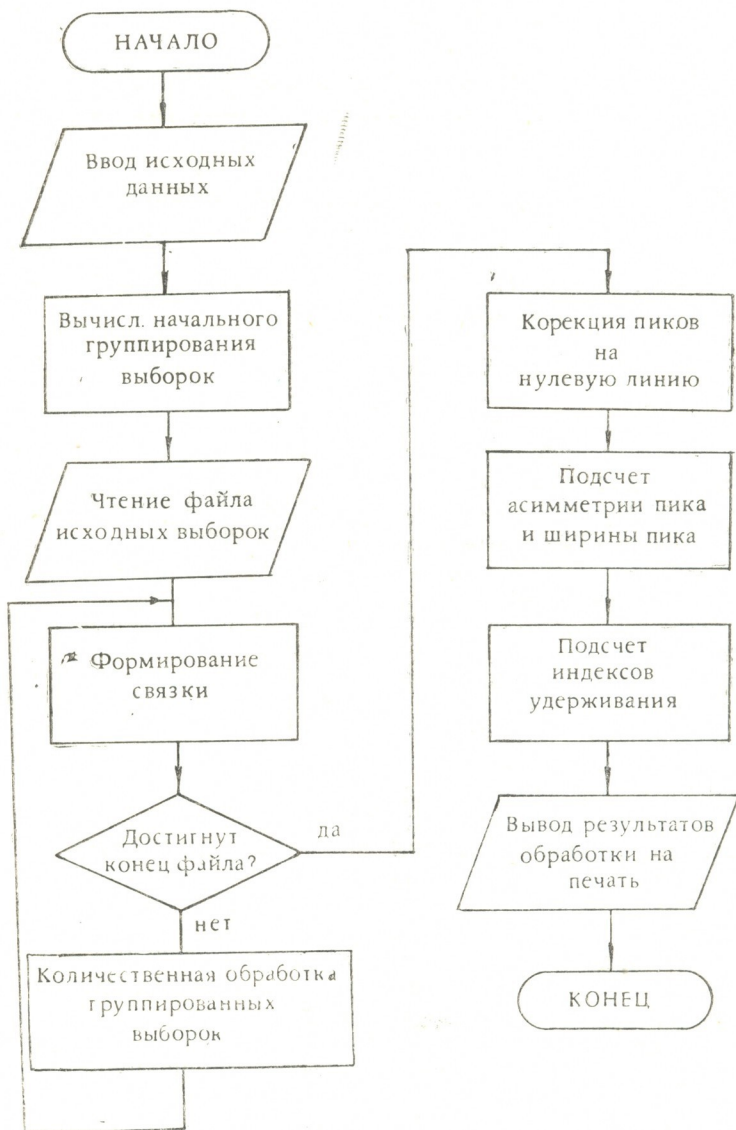


Рис. 1. Блок-схема программы „CHROM“

Для коррекции пиков на нулевую линию используется сглаженное при помощи экспоненциального фильтра с большой постоянной времени значение первой производной.

Для быстрой оценки шума и наклона нулевой линии в начале анализа постоянная времени сглаживающего экспоненциального фильтра сделана переменной и увеличивается от нуля до максимального значе-

ния. Это обеспечивает быструю и точную оценку значений шума и наклона за 10 группированных выборок.

Шум и наклон нулевой линии являются важными характеристиками и постоянно корректируются в отсутствие пиков на хроматограмме.

Детектирование первого пика группы пиков осуществляется при превышении положительной скорректированной производной шумового порога. Число один характеризуется началом и окончанием нулевой линии.

Вершина пика обнаруживается по смене знака скорректированной производной и уточняется путем вписывания параболы в вершину пика по 5 группированным выборкам. Координаты вершины параболы являются координатами вершины пика.

Нулевая линия определяется после обнаружения вершины пика по достижении скорректированной производной шумового порога и при условии положительной первой производной.

Обнаружение начала неразделенных пиков осуществляется таким же образом, как и детектирование первого пика группы.

Условия обнаружения характерных точек пика дублированы, т. е. должны быть выполнены последовательно несколько раз.

Определение «пиков-наездников», являющихся пиками микропримесей, на «хвостах» больших пиков происходит после определения координат вершины пика путем сравнения по высоте и ширине проверяемого пика с предыдущим или размытым пиком этой же группы.

Нулевая линия проводится после определения характерных точек всех пиков, в том числе и слившихся, по так называемому методу «резинной ленты» — выпуклой вниз ломанной линии, упирающейся в минимумы между неразделенными пиками, которые разбивают исходную группу пиков на подгруппы.

После нахождения параметров нулевой линии осуществляется корректировка площадей и высот пиков с учетом положения нулевой линии. Площадь под и за наездниками присоединяется к площади основного пика. Не полностью разделенные пики разделяются методом опускания перпендикуляра; отделение «пиков-наездников» от основного пика производится по тангенсоиде.

Площади пиков считаются по методу правосторонних прямоугольников.

Асимметрия пика определяется по формуле:

$$K = b_k / b_n, \quad (1)$$

где b_k — ширина заднего фронта пика на его полувысоте,

b_n — ширина переднего фронта пика на его полувысоте.

Индексы удерживания (индексы Ковача) рассчитываются по формуле:

$$I = \frac{\log t_k - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n} \cdot 100 + 100n \quad (2)$$

где n — число атомов углерода в n -парафинах,

t_k — время удерживания пика вещества,

t_n, t_{n+1} — время удерживания пиков n -парафинов,

Программа написана на языке ФОРТРАН для мини ЭВМ типа СМ-1420.

Разработанная программа CHROM представляет интерес для специалистов, работающих в области хроматографии, в частности, в области количественного газохроматографического анализа.

ქრომატოგრაფიული მასპარეზების ავტომატიზაცია

2. მონაცემების კომპიუტერული დამუშავება

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ავტომატიზირებულ ქრომატოგრაფზე მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების დასამუშავებლად შექმნილი პროგრამა „CHROM“.

მოცემული პროგრამა მნიშვნელოვნად ზრდის როგორც თვისობრივი, ისე რაოდენობრივი ანალიზის სიზუსტეს და ამალღებს შრომის ნაყოფიერებას ქრომატოგრაფიული კვლევის დროს.

K. AMIRKHANASHVILI, E. GLASIRIN

AUTOMATION OF CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS.
2. DATA PROCESSING ON THE BASE OF CM-1420
TYPE COMPUTER

S u m m a r y

The work presents data on the working out and creation of programme CHROM for the processing of experiment data, obtained on the automatized gas chromatograph.

The suggested programme considerably increases the accuracy of both quantitative and qualitative analyses and augments labour productivity of chromatographic analyses.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Кюлик Э. А., Калюранд М. Р., Коель М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука, 1978, 127.
2. Гуревич А. Л., Русанов Л. А., Сягаев Н. А. Автоматический хроматографический анализ. Л.: Химия, 1980, 192.
3. Силис Я. Я., Кофман А. М., Розенблит А. Б. Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. Рига: Зинатне, 1980, 36—51.
4. Беляев Н. Ф., Вигдергауз М. С., Матусов М. И. Автоматизированный расчет величин хроматографического удерживания при различных условиях разделения. Завод. лаб., 1978, 53, 2, 1—3.
5. Вассон G. D. J. Chromatogr., 1979, 172, 57—66.
6. Таггoux P., Rabuloud T. J. Chromatogr., 1982, 248, 2, 249—262.
7. Корреghofer В. Verfahren zum Auswerten chromatogrammen. Заявка Де 343600 9 A1, ФРГ. Заявл. 1.10.84, № 3436000.3, опубл. 3.04.86.
8. Smith R. J., Haken J. K., Wainwright M. S., Madden B. G. J. Chromatogr., 1985, 328, 11—14.
9. Амирханашвили К. Д., Андроникашвили Т. Г. Автоматизация газохроматографического эксперимента на базе ЭВМ CM-1420. Тез. докл. Всес. школы-семинара по автом. хим. иссл., Тбилиси: 1988.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.97

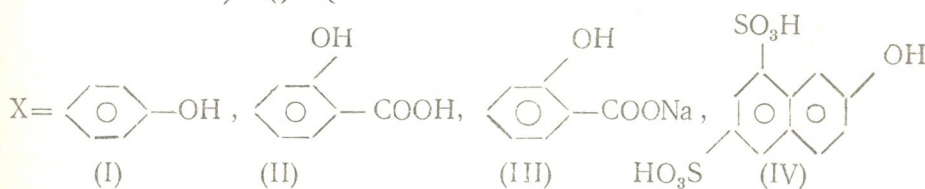
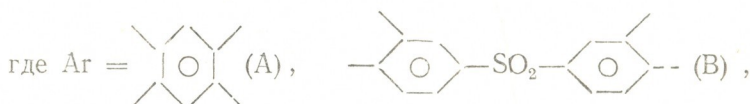
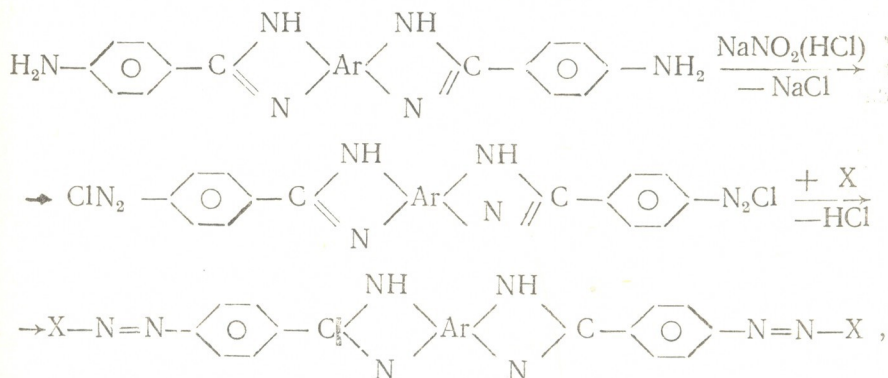
Н. Г. ЛЕКИШВИЛИ, Л. П. АСАТИАНИ, Ш. В. ПИЧХАДЗЕ,
 М. Г. КЕЖЕРАШВИЛИ, Т. Д. СЕСИКЕЛАШВИЛИ, Б. А. БУЦХРИКИДZE,
 Л. Г. КИПИАНИ

**НОВЫЕ БИСАЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ
 ГЕТЕРОАРИЛЕНОВЫХ ДИАМИНОВ**

В настоящем сообщении рассматривается синтез и применение новых гетероариленовых бисазокрасителей. Исходные диамины были получены по реакции восстановительной гетероциклизации ароматических ортонитроаминов [1]. Не описанный ранее в литературе полученный нами диамин (В) (схема 1) представляет собой светло-оранжевые кристаллы с желтоватым оттенком, хорошо растворимые в N-диметилформамиде, N-метилпирролидоне и диметилсульфоксиде; плохо растворяются в горячем этаноле, плавятся выше 643 К с разложением.

Строение полученного диамина установлено по данным элементного анализа и ИК-спектров синтезированного диамина. Так, например, в ИК-спектрах наряду с полосами поглощения, в области 3390—3450 см^{-1} (характеризующими NH_2 -группы) и 965 см^{-1} (соответствующие замещенным ароматическим группам) были также найдены полосы поглощения в области 1426—1450 и 1624—1625 см^{-1} , которые можно отнести к имидазольной группе.

Бисазокрасители синтезировали по реакции тетраазотирования и дальнейшего азосочетания полученных солей тетраазония с различными азосоставляющими по общей схеме [2, 3]:



(схема 1)

Реакцию тетраазотирования проводили в присутствии уксусной кислоты при температуре 273—293 К по методике, описанной в работе [2]. Например, в предварительно приготовленную суспензию 0,05 моля свободного диамина (А) в 300 мл воды прибавляли 0,2 моля уксусной кислоты и 0,1 моля NaNO_2 в виде 25%-го водного раствора. Продолжая перемешивание 40—50 мин, прибавляли 0,1 моля натриевой соли салициловой кислоты, 0,25 моля NaHCO_3 в 100 мл воды. Поддерживая температуру 273—293 К, реакционную смесь перемешивали еще 60 мин (предварительно нейтрализовали раствором бикарбоната натрия), выделенный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре холодной водой.

Очистку полученных продуктов проводили методом экстракции в аппарате сокслета смесью этанола и диметилсульфоксида при их равномольном соотношении, сушили в вакууме при остаточном давлении 0,25—0,26 кПа.

Данные элементного анализа, ИК и электронных спектров подтвердили строение и состав синтезированных красителей. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для свободных NH_2 -групп ($3390\text{—}3340\text{ см}^{-1}$), и имеются полосы поглощения в области $1650\text{—}1660\text{ см}^{-1}$, которые отнесли к —N=N— группе. В электронных спектрах λ_{max} для азогруппы наблюдаются при 456—550 нм (рис. 1).

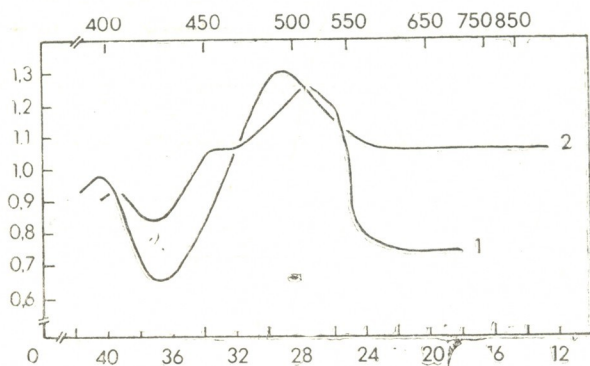


Рис. 1. Электронные спектры красителя (1) (табл. 1) и бисфенола на основе диамина А (2)

Данные элементного анализа и некоторые свойства синтезированных красителей приведены в таблице 1. Следует отметить, что выход бисазокрасителей существенно зависит от условий стадии тетраазотирования, в частности, при повышении температуры до 313—333 К выход бисазокрасителя уменьшается, что объясняется частичным разложением промежуточных солей тетраазосоединений с образованием гетероариленовых бисфенолов [3].

Некоторые из синтезированных красителей (III, IV в таблице 1) были исследованы для крашения тканей из натурального шелка (арт. 11005). Крашение натурального шелка проводили в водных растворах, содержащих 2, 3 и 4% красителя от массы волокна, при модуле ванны 100 и температуре 373° К в присутствии электролита NaCl (10 г/л).

Некоторые свойства и данные элементного анализа синтезированных красителей

Азосос- тавляю- щие*)	Брутто-фор- мула краси- теля	Вы- ход, %	Молек. масса(эбу- лиоско- пия)	Тпл, К	Найдено, %			
					Вычислено, %			
					C	H	N	S
I**)	$C_{38}H_{26}N_8SO_4$	63,0	683	581—582 (с разл.)	65,81	3,71	15,88	4,49
					66,08	3,77	16,23	4,64
II	$C_{34}H_{22}N_8O_6$	78,3	631	593	67,12	3,12	16,78	—
					63,95	3,44	17,35	—
III**)	$C_{40}H_{26}N_8SO_6Na_2$	83,6	816	634—635 (с разл.)	58,10	2,90	13,45	3,71
					58,39	2,92	13,62	3,89
IV	$C_{34}H_{20}N_8O_6Na_2$	67,4	678	613—615	59,59	2,86	16,05	—
					59,82	2,93	16,42	—
V	$C_{40}H_{26}N_8S_4O_{11}$	71,2	не опр.	655 (с разл.)	49,02	2,50	12,92	11,92
					49,48	2,68	13,19	13,28

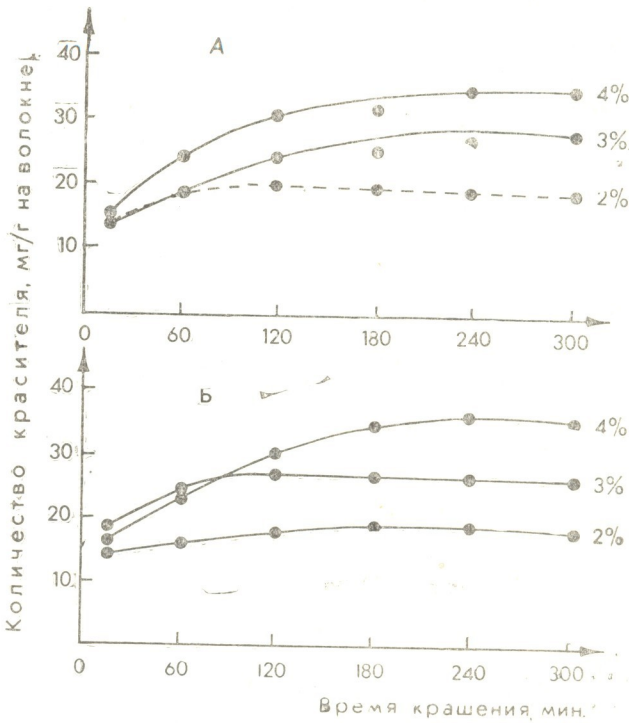


Рис. 2. Кинетические кривые выбирания красителей III(a) и IV(b) (табл. I.) натуральным шелком при концентрации красителей 2, 3 и 4% от массы волокна

На рис. 2 приведены кривые зависимости количества выбранных красителей натуральным шелком от времени (при различной концентрации красителя в красильной ванне), подтверждающие общие за-

*) см. схему; **) диамин В

кономерности процесса крашения с изменением степени агрегации частиц красителя в красильной ванне во времени [4].

Окраски, полученные вышеуказанными красителями на натуральном шелке, характеризуются яркостью и высокой прочностью к различным видам обработки. Результаты испытания прочности окраски натурального шелка, окрашенного красителями III и IV (ГОСТ 9733.0-27-83), приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Характеристика окрасок, полученных при крашении натурального шелка синтезированными красителями

Краситель (табл. 1)	Показатели устойчивости окрасок (баллы) к воздействию:					
	Света	Мыльного раствора при 313°K	Раствора „Пот“	Дистилли- рованной воды	Трения	
					Сухого	Мокрого
III	4—5	5/5	5/5	5/5	5	5
IV	5	5/5	5/5	5/5	5	5

Некоторые из синтезированных соединений (III, IV в табл. 1) могут быть также использованы для получения хелатных цветных тепло- и термостойких полимеров.

Тбилисский государственный
университет им. И. Джавахишвили

Тбилисский НИИ
текстильной промышленности

Поступило 29.06.1990

ბ. ლეკიშვილი, ლ. ასათიანი, შ. შიქხაძე, თ. სესიკელაშვილი,
ბ. ბუტხრიკიძე, ლ. ყიფიანი, მ. კიპიანი

ახალი ბისაზოფობაზები ჰეტეროარომატური დიამინების ბაზაზე

რეზიუმე

სინთეზირებულია და შესწავლილია ახალი ბისაზოსალებრები ბენზიმიდაზოლური დიამინების ბაზაზე. დადგენილია მიღებული ბისაზოსალებრების გამოყენების შესაძლებლობა ნატურალური აბრეშუმის ლეგვაში. განსაზღვრულია ლეგვის პირობები და ქსოვილის შეფერვის ზოგიერთი ძირითადი მაჩვენებელი.

N. LEKISHVILI, L. ASATIANI, Sh. PICHKHADZE, M. KEZHERASHVILI,
T. SESIKELASHVILI, B. BUTSKHRIKIDZE, L. KIPIANI

THE NEW BISAZODYES ON THE BASE OF HETEROURILEN
DIAMINES

S u m m a r y

The new bisazodyes on the base of benzimidazole diamines were synthesized and studied.

It was established, that the yield of bisazodye depends on the conditions of tetranitriding stage. The yield of bisazodye decreases in the result

of partial destruction of interstitial salts of tetraazocomplexe with the temperature raise and the formation of heteroarilene bisphenols some of the synthesized bisazodyes were investigated for dyeing of natural silk fabrics. It was established, that the colours of the above obtained dyes on natural silk, is characterised by brightness and high fastness to different treatment.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В., Русанов Л. А., Батыров И. Б., Тугуши Д. С., Калантаров И. Я. ДАН Таджикской ССР, 1977, 80, 26—28.
2. Буцхрикидзе Б. А., Лекишвили Н. Г., Чхеидзе Ш. С., Хананашвили Л. М. Сообщения АН ГССР, 1985, т. 119, 3, 533—535.

УДК 547.677+538.615

Н. И. ТАБАШИДЗЕ, Ш. Ш. БАРАБАДЗЕ

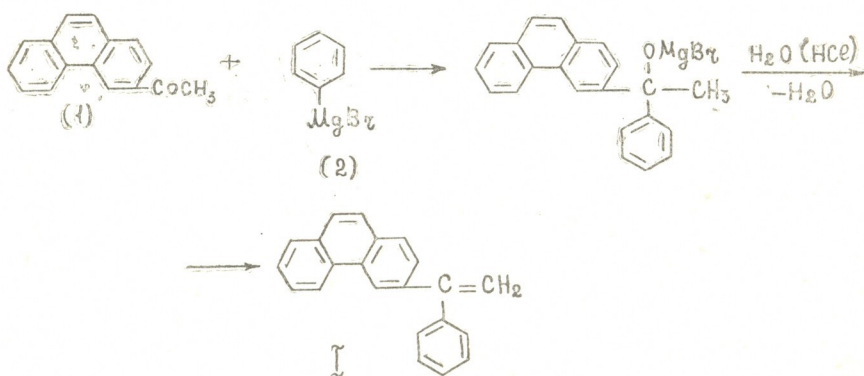
ДЕЙСТВИЕ 3-АЦЕТИЛФЕНАНТРЕНА НА ФЕНИЛ-, α -НАФТИЛ- И 9-ФЕНАНТРИЛМАГНИЙБРОМИДЫ

В предыдущей работе [1] нами было изучено взаимодействие 2- и 3-ацетилфенантронов с алкилмагниийбромидами. Ввиду того, что в литературе не описано взаимодействие 3-ацетилфенантрена с арилмагниийбромидами, в настоящей работе мы поставили перед собой цель изучить реакции 3-ацетилфенантрена (1) с арилмагниийбромидами (где арил- C_6H_5 (2), $\alpha-C_{10}H_7$ (3) 9- $C_{14}H_9$ (4)).

Исходный продукт — 3-ацетилфенантрен (1) был получен по методу Е. Мосетига и Кампа [2] по реакции Фриделя-Крафтса ацилированием фенантрена ацетилхлоридом в среде нитробензола в присутствии безводного хлористого алюминия.

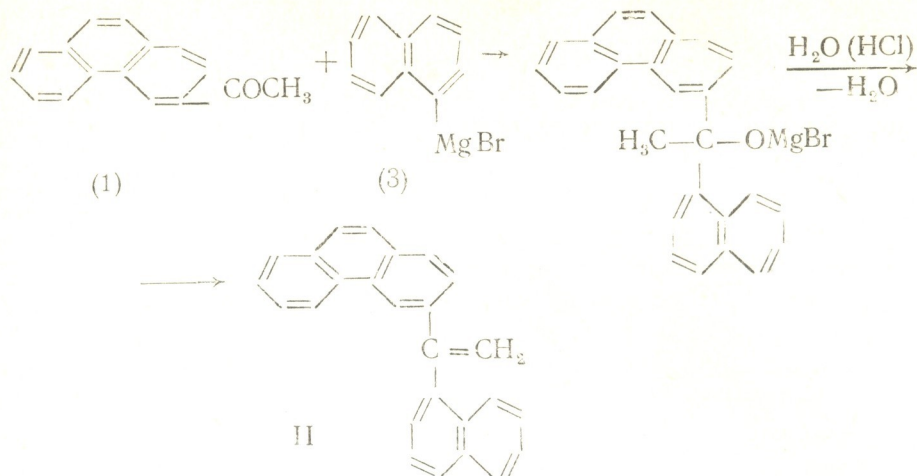
Для повышения выходов конечных продуктов реакционную смесь 3-ацетилфенантрена (1) с арилмагниийбромидами (2, 3, 4) нагревали несколько часов. После соответствующей обработки каждого и перегонки вещества анализировались. Были получены следующие соединения:

Фенил-3-фенантрил-1,1-этилен (1) получен действием 3-ацетилфенантрена (1) на фенилмагниийбромид (2) [3] по следующей схеме:



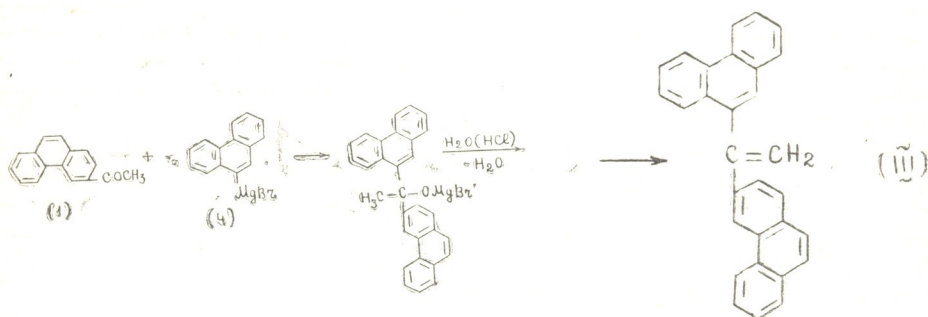
Фенил-3-фенантрил-1,1-этилен (1) — светлое, трудноподвижное (густое) масло с т. кип. $243-247^\circ$ (2 мм), получается с выходом 75%, хорошо растворяется в эфире, ацетоне, бензоле, трудно растворяется в петролейном эфире, этиловом спирте.

α -нафтил-3-фенантрил-1,1-этилен (II) получен действием 3-ацетилфенантрена (1) на α -магниийбромнафталин (3) [4] по схеме:



α -нафтил-3-фенантрин-1,1-этилен (II) — желтые кристаллы с т. пл. 120—122°, получается с выходом 65%; хорошо растворяется в органических растворителях — ацетоне, эфире, бензоле, трудно — в петролейном эфире, этиловом спирте.

9,3-бифенантрин-1,1-этилен (III) получен действием 3-ацетилфенантрена (1) на 9-магнийбромфенантрена (4) [5] по схеме:



9,3-бифенантрин-1,1-этилен (III) — белые кристаллы с т. пл. 178—182°, получается с выходом 54%; трудно растворяется в органических растворителях — эфире, бензоле, ацетоне, этиловом спирте.

Структура синтезированных соединений (I—III) была доказана данными элементного анализа, молекулярными массами и ИК-спектрами поглощения.

Физические константы и данные анализа полученных веществ (I—III) приведены в таблице 1.

В ИК-спектре поглощения фенил-3-фенантрин-1,1-этилена (1) наблюдаются полосы поглощения, вызванные колебаниями следующих групп: $\nu\text{C}=\text{C}$ кольца (1610, 1620 см^{-1}), νCH (3030, 3065 и 3090 см^{-1}), $\nu\text{C}=\text{C}$ алифатическая (1680 см^{-1}). В области 700—900 см^{-1} , наряду с полосами поглощения, вызванными внеплоскостными деформационными колебаниями СН фенантренового ядра (720, 755, 790, 815, 843,



Физико-химические константы синтезированных соединений

№ соеди- нения	Название соединений	Выход, %	Т. кип. (P, мм)	Т. пл., °С	Найдено, %		Фор- мула	Вычис- лено, %		Мол. масса	
					С	Н		С	Н	найде- но	вычи- слено
I	Фенил-3-фенантрил-1,1-этилен	75	243—247 (2 мм)	густое масло	94,50	6,30	C ₂₂ H ₁₆	94,28	5,71	278	280
II	α-нафтил-3-фенантрил-1,1-этилен	60	255—263 (1 мм)	120—122	94,20	5,80	C ₂₆ H ₁₈	94,54	5,45	329	330
III	9, 3-бифенантрил-1,1-этилен	54	—	178—182	94,90	5,01	C ₃₀ H ₂₀	94,73	5,26	377	380

867, 897 см⁻¹), наблюдаются полосы поглощения (700 и 730 см⁻¹), характерные для монозамещенного бензольного ядра.

В ИК-спектре поглощения α-нафтил-3-фенантрил-1,1-этилена (II) наблюдаются полосы поглощения, вызванные колебаниями следующих групп: νC=C кольца (1610, 1625 см⁻¹), νCH (3030, 3065 и 3085 см⁻¹), νC=C алифатическая (1680 см⁻¹). В области 700—900 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, вызванные внеплоскостными, деформационными колебаниями СН как фенантренового, так и нафталинового ядра.

В ИК-спектре поглощения 9,3-бифенантрил-1,1-этилена (III) наблюдаются полосы поглощения, вызванные колебаниями следующих групп: νC=C кольца (1610, 1620 см⁻¹), νCH (3030, 3065 см⁻¹), νC=C алифатическая (1680 см⁻¹). В области внеплоскостных деформационных колебаний СН (700—900 см⁻¹) интерпретация полос поглощения затруднена.

Таким образом, изучение взаимодействия 3-ацетилфенантрена с арилмагнийбромидами показало, что при помощи этой реакции можно получить разные арилзамещенные этилена в 1,1-положении, причем с увеличением радикала в арилмагнийбромиде выходы конечных продуктов уменьшаются.

ИК-спектры были записаны на спектрофотометре UR-20.

Экспериментальная часть

Арилмагнийбромиды (где арил=C₆H₅ (2), α—C₁₀H₇ (3), 9—C₁₄H₉ (4) получали по общеизвестному методу Гриньяра, действием 2,4 г (0,1 мол) магния на соответствующие (0,11 мол) арилбромиды в эфир-бензольном растворе [3—5].

Получение I, II и III соединений: к эфир-бензольному раствору соответствующего арилмагнийбромида / (2), (3), (4) / прибавляли 11 г (0,05 моль) 3-ацетилфенантрена (1), растворенного в смеси—50 мл абс. эфира+150 мл абс. бензола. Смесь нагревали до кипения эфира 3—4 часа. Затем реакционную смесь охлаждали и разлагали разбавленной (1:1) соляной кислотой. Вещество экстрагировали эфир-бензолом; эфир-бензольный раствор промывали водой и обезвоживали сульфатом натрия. После удаления растворителей остаток хроматографировали на Al₂O₃ в растворе петролейного эфира и бензола. После удаления растворителей вещества I и II перегоняли под вакуумом, а вещество III кристаллизовали из спирт-бензола (1:1).

3-აცეტილფენანთრენის მოკმედაზა ფენილ-,
α-ნაფტილ-, და 9-ფენანთრილმაგნიუმბრომიდებზე

რეზიუმე

პირველადაა შესწავლილი 3-აცეტილფენანთრენის ურთიერთმოქმედება არილმაგნიუმბრომიდებთან (სადაც არილი = C_6H_5 , $\alpha-C_{10}H_7$, $9-C_{14}H_9$). შესაბამისად მიღებულია შემდეგი უჯერი ნაერთები: ფენილ-3-ფენანთრილ-1,1-ეთილენი; α-ნაფტილ-3-ფენანთრილ-1,1-ეთილენი; 9,3-ბიფენანთრილ-1,1-ეთილენი.

ნაჩვენებია, რომ ამ რეაქციის მეშვეობით შეიძლება მიღებულ იქნეს ეთილენის სხვადასხვა არილჩანაცვლებული 1,1-მდგომარეობაში. ამავე დროს არილმაგნიუმბრომიდებში რადიკალის გაზრდით საბოლოო პროდუქტების გამოსავალი მცირდება.

სინთეზირებული ნაერთები დახასიათებულია ელემენტური ანალიზით, დუღილისა და ღლიობის ტემპერატურით, მოლეკულური მასებით, ხოლო აგებულია დადგენილია იწ-შთანთქმის სპექტრებით.

N. I. TABASHIDZE, Sh. Sh. BARABADZE

THE INFLUENCE OF 3-ACETYLPHENANTHRENE ON PHENYL, α-NAPHTYL AND 9-PHENANTHRELEMAG- NESIUM BROMIDE

Summary

The interaction of 3-acetylphenanthrene with arylmagnesium bromides have been studied; where aryl - C_6H_5 , $\alpha-C_{10}H_7$, $9-C_{14}H_9$. The following compositions have been obtained: phenyl-3-phenanthryl - 1,1 - ethylene; α-naphthyl - 3-phenanthryl - 1,1 - ethylene; 9,3 - biphenanthryl - 1,1 - ethylene.

It is shown, that by means of this reaction different aryl - substituted of ethylene can be obtained in the 1,1 - position. At the same time the yield of the result products reduces with the increase of radical in arylmagnesium bromides.

The synthesised compositions have been characterised by elementary analysis, boiling and melting points, mass of molecules, while the structure has been established by IR - spectra.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Табашидзе Н. И., Барабадзе Ш. Ш., Цицишвили В. Г., Чихладзе Т. Г. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1989, 15, 3, 185—190.
2. Moseley C., Karp I., I. Am. Chem. Soc., 1920, 52, 9, 2704—3710.
3. Препаративная органическая химия. Перевод с польского В. В. Шпанова, В. С. Володиной. М.—Л.: Химия, 1964, 667.
4. Синтезы органических препаратов (под ред. Адамса). М.: ИЛ, 1949, 2, 348.
5. Залькинд Ю. С., Бальян Х. В. ЖОХ. 1950, 20, 7, 1209—1211.

В ПМР-спектре соединения (II) имеются химические сдвиги для следующих протонов: $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 7,2$ м. д., $\delta_{\text{H}^\alpha} = 6,62$ м. д., $\delta_{\text{H}^\beta} = 6,48$ м. д.

В масс-спектре электронного удара соединения (II) имеются пики с массами (m/e): 268 ($M^{+\cdot}$), 166, 134, 121, 102, 90, 89, 77.

Все эти данные подтверждают, что строение соединения (II) соответствует 2 ω -дифенил-1,4-дитиафульвену.

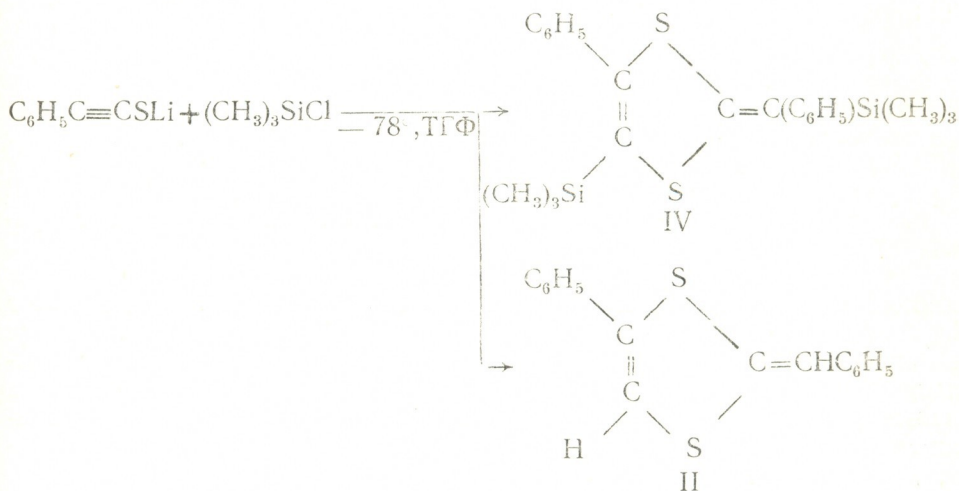
Такими же методами было доказано и строение соединения (III), в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения, характерные для связей (C-H) C_6H_5 (3052 см^{-1}), (C-C) C_6H_5 (1586 см^{-1}), C-S (614 см^{-1}), S-S (456 см^{-1}).

В ПМР-спектре соединения (III) имеются сигналы протонов фенильных групп с химическим сдвигом 7,2 м. д.

В масс-спектре соединения (III) имеются пики со следующими массами (m/e): 266 ($M^{+\cdot}$), 189, 177, 165, 133, 101, 89.

Все эти данные свидетельствуют о том, что строение соединения (III) соответствует ди(фенилэтинил)дисульфиду.

Далее нами были изменены условия реакции, в частности, реакция проводилась при -78° в среде тетрагидрофурана. Однако, как показал анализ выделенных продуктов, и в этих условиях реакция протекает аномально, но в этом случае основным продуктом реакции является соединение (IV).



В ИК-спектре соединения (IV) имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей Si—CH₃ ($1250, 840 \text{ см}^{-1}$), C=C ($1674, 1614 \text{ см}^{-1}$), (C—C) C_6H_5 ($1594, 1570, 1560 \text{ см}^{-1}$), Si—S (456 см^{-1}), но отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи C≡C ($2170\text{—}2190 \text{ см}^{-1}$).

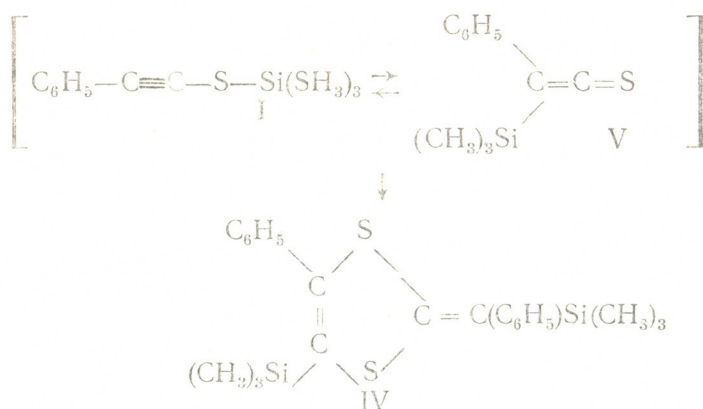
В ПМР-спектре соединения (IV) наблюдаются сигналы протонов $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ — (0,1, м. д. 0,07 м. д.) и фенильной группы (7,25 м. д.)

В масс-спектре соединения (IV) присутствуют пики с массами (m/e): 412 ($M^{+\cdot}$), 262, 206, 174, 89, 77, 73.

Полученные данные однозначно подтверждают, что строение соединения (IV) соответствует 2 ω -ди(триметилсиллил)-1,4-дитиафульвену. Физико-химические данные выделенного в этом случае продукта (II) соответствуют данным ранее выделенного нами 2 ω -дифенил-1,4-дитиафульвена (II).

В этом случае мы, аналогично проведенным ранее исследованиям [6—9], придерживаемся мнения, что в результате реакции при -78° сперва образуется фенилэтинил(триметилсиллил)сульфид (I), который

легко превращается в термодинамически более стабильный силан-тиоэфир (V) (т. к. Si—S-связь более лабильна, чем C—S [5]), после димеризации которого получается 2ω-ди(триметилсилил)-1,4-дитиафульвен (IV).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПМР-спектры сняты на приборе фирмы «Bruker» AW-250 с рабочей частотой 250 МГц в растворе CDCl_3 .

ИК-спектры сняты на приборе Specord M-80 с KBr.

Препаративная ТСХ проводилась на силикагеле L40/100 в системе гексан:хлороформ 4:1.

Масс-спектры сняты на приборе Varian MAT CH-6.

Температуры плавления определялись в блоке Кофлера.

Взаимодействие 2-фенилэтинилтиолятов натрия или лития с триметилхлорсиланом.

а) К раствору фенилэтинилтиолята натрия [3] (приготовленного из 0,46 г Na, 3,06 г фенилацетилен и 0,64 г S) или лития [4] (из 0,14 г Li, 3,06 г фенилацетилен и 0,64 г S) в 30 мл сухого ТГФ добавляют в атмосфере He при комнатной температуре раствор 2,17 г триметилхлорсилана в 10 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь оставляют на ночь в атмосфере He и отфильтровывают. После удаления растворителя получают 3,6 г темно-коричневой смолообразной массы. После очистки и разделения препаративной ТСХ выделяют 2,88 г 2ω-дифенил-1,4-дитиафульвена (II). Выход 80% (теор.) и 0,36 г ди(фенилэтинил)дисульфида. Выход 10% (теор.).

2ω-дифенил-1,4-дитиафульвен (II). Желтые кристаллы. Т. пл. 191—192°. Найдено, %: C 70,96; H 4,46; S 23,70. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 71,64; H 4,47; S 23,88.

Ди(фенилэтинил)дисульфид (III). Коричневые кристаллы. Т. пл. 79—80°. Найдено, %: C 71,25; H 4,10; S 25,28. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 72,18; H 3,75; S 24,06.

б) Реакция проводится аналогично при -78° . После добавления реагентов перемешивают 30 минут при -78° , затем медленно доводят температуру реакционной смеси до комнатной температуры. Оставляют на ночь. Отфильтровывают. Удаляют растворитель. Получают твердую массу (выход 80%).

После разделения реакционной смеси с помощью препаративной ТСХ выделяют 2ω-ди(триметилсилил)-1,4-дитиафульвен (IV) (60%) и 2ω-дифенил-1,4-дитиафульвен (II) (30%).

2ω-ди(триметилсилил)-1,4-дитиафульвен (IV). Желтые кристаллы. Т. пл. 63—64°. Найдено, %: C 63,52; H 6,23; S 16,01; Si 12,58. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}_2$. Вычислено, %: C 64,07; H 6,79; S 15,53; Si 13,59.

2ω-дифенил-1,4-дитиафульвен (II). Т. пл. 192—193°. Найдено, %:

C 71,09; H 4,43; S 23,68. $C_{16}H_{12}S_2$. Вычислено, %: C 71,64; H 4,47; S 23,88.

ПМР-спектры сняты и расшифрованы в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского Академии наук России В. С. Богдановым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили

Поступило 19.11.1991

ი. ფილია, ლ. ასათიანი

ანომალური რეაქციები ნატრიუმის და ლითიუმის 2-ფენილეთინილთიოლატების ტრიმეთილქლორსილანთან ურთიერებაში

რეზიუმე

შესწავლილია ნატრიუმისა და ლითიუმის 2-ფენილეთინილთიოლატების ურთიერთქმედება ტრიმეთილქლორსილანთან ტეტრაჰიდროფურანის არეში სხვადასხვა პირობებში (ოთახის t° , -78°).

დადგენილია, რომ ორივე შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს ანომალურად და ოთახის ტემპერატურაზე მოსალოდნელი ალკინილსილსულფიდის $C_6H_5C \equiv CSSi(CH_3)_3$ ნაცვლად ძირითადად მიიღება 2ω-დიფენილ-1,4-დითიაფულენი და მცირე რაოდენობით წარმოიქმნება დი(ფენილეთინილ)დი-სულფიდი, ხოლო -78° -ზე რეაქციის ძირითადი პროდუქტია 2ω-დი(ტრიმეთილსილ)-1,4-დითიაფულენი და მცირე რაოდენობით მიიღება 2ω-დიფენილ-1,4-დითიაფულენი.

მიღებულ ნერთთა აგებულება და შედგენილობა დადგენილია იწ-, პმრ-, მას-სპექტროსკოპიის მეთოდების გამოყენებით და ელემენტური ანალიზით.

I. L. FICLIA, L. P. ASATIANI

THE ANOMALOUS REACTIONS WHILE THE INTERACTIONS OF LITHIUM AND SODIUM 2-PHENYLETHYNYLTHIOLATES WITH TRIMETHYLCHLOROSILANE

Summary

The interaction of lithium and sodium 2-Phenylethynylthiolates with trimethylchlorosilane has been studied in tetrahydrofuran media in different conditions (room t° , -78°).

It has been established that in both cases the reaction proceeds anomalously and at room t° and instead of the expected alkynyl silyl sulphide $C_6H_5C \equiv CSSi(CH_3)_3$, 2ω-diphenyl-1,4-dithiafulvene was mainly formed and di(phenylethynyl) disulphide is produced in small amounts but at -78° the main product of the reaction is 2ω-di(trimethylsilyl)-1,4-dithiafulvene and 2ω-diphenyl-1,4-dithiafulvene is obtained in small amounts.

The structure and composition of the obtained compounds were revealed with the help of IR, H-NMR methods mass-spectroscopy and elemental analysis.

1. Радченко С. И., Петров А. А. Усп. хим., 1989, 58, вып. 10, 1671.
2. Agens J. F., Brandsma L., Schuijl P. J. W., Wijers M. E. Quart, Rep. on sulfur Chem., 1970, 5, 1, 1.
3. Schmidt M., Pötschka V., Naturwiss., 1963, 50, 302.
4. Флоренцова О. Н., Волкова Л. Н., Марошин Ю. В., Кряжев Ю. Г. ЖОХ, 1973, 43, вып. 9, 1992.
5. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы. Л.: Химия, 1968.
6. Schaumann E. Tetrahedron, 1988, 44, 7, 1827.
7. Sukhai R. S., Meijer J., Brandsma L., Rec. trav. chim., 1977, v. 96, 179.
8. Harris S. J., Walton D. R. M., J. Organometal. Chem., 1977, 127, 1, 1.
9. Harris S. J., Walton D. R. M., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1976, 1008.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7

Д. И. БАГДАВАДЗЕ, Д. Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ,
И. Б. БАРАТАШВИЛИ, И. С. ОМИАДЗЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Mn—Fe—Si—Al—Ca—O—C—P

В последние годы возникло новое направление в области физической химии металлургических процессов [1—5] — установление оптимальных условий процессов получения марганцевых сплавов с помощью нового подхода, основанного на полном термодинамическом анализе равновесного состояния, позволяющего выполнить количественное термодинамическое моделирование и прогнозирование состава и свойств гетерогенных, многоэлементных и мультифазных систем с учетом химических и фазовых превращений. С этой целью используется программный комплекс АСТРА [6], для которого необходимо создание банка экспериментальных и расчетных данных по основным термодинамическим свойствам тех соединений, которые являются компонентами рассматриваемой системы. Однако количество имеющихся в настоящее время в термодинамических справочниках [7, 8] экспериментальных значений термодинамических функций соединений, участвующих в процессах производства марганцевых сплавов, очень невелико. Вследствие большой сложности и трудоемкости термохимического эксперимента приобрело исключительно важное значение расчетное определение термодинамических свойств веществ на основании достоверных эмпирических и полуэмпирических уравнений и методов [9—11] и восполнение тем самым существующих пробелов в автоматизированных банках термодинамических данных.

Цель настоящей работы — определение расчетным путем основных термодинамических свойств некоторых соединений в системе Mn—Fe—Si—Al—Ca—O—C—P, представленных в табл. 1 и 2, с использованием предложенных нами или известных в литературе эмпирических или полуэмпирических методов.

Стандартная энтальпия образования. Для 5 соединений ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, $Mn_2Al_4Si_5O_{18}$, $MnAl_2Si_2O_8$, Mn_3AlC и Al_2OC) из представленных в табл. 1 и 2 веществ отсутствуют экспериментальные данные по их стандартным энтальпиям образования из простых веществ (ΔH_{298}). Расчет значений этой термодинамической функции для названных веществ производили с использованием приближенного метода [10], согласно которому рассматриваемое сложное соединение необходимо представить по его стехиометрии, как некоторую комбинацию менее сложных или простых соединений (или веществ), и значение его стандартной энтальпии образования из простых веществ вычислить как

сумму экспериментальных или расчетных величин их ΔH_{298} . Исходя из изложенного, стандартную энтальпию образования вышеперечисленных сложных соединений можно определить с помощью следующих выражений:

$$\Delta H_{298}(\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}) = \Delta H_{298}(2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + \Delta H_{298}(\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + \Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \quad (1)$$

$$\Delta H_{298}(\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}) = \Delta H_{298}(2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \quad (2)$$

$$\Delta H_{298}(\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) = \Delta H_{298}(\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + \Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \quad (3)$$

$$\Delta H_{298}(\text{Mn}_3\text{AlC}) = (1/4) [\Delta H_{298}(\text{Mn}_7\text{C}_3) + \Delta H_{298}(\text{MnAl}_4) + \Delta H_{298}(\text{Mn}_3\text{C}) + \Delta H_{298}(\text{Mn})] \quad (4)$$

$$\Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{OC}) = (1/3) [\Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta H_{298}(\text{Al}_4\text{C}_3)] \quad (5)$$

Для двойных оксидов, а также простых соединений, представленных в правой части термохимических уравнений (1) — (5) (за исключением соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), в качестве их ΔH_{298} использовались экспериментальные данные, приведенные в [8], а ΔH_{298} для $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ определяли из приближенного выражения

$$\Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = \Delta H_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

Значения ΔH_{298} для $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O заимствованы из [8].

Стандартная энтропия. Для 17 соединений из представленных в табл. 1 и 2 веществ в литературе отсутствуют экспериментальные данные по их стандартным энтропиям (S_{298}). Расчет функции S_{298} для $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Mn_3AlC и Al_2OC производили с использованием выражений (1) — (5), в которых в данном слу-

Т а б л и ц а 1

Значения величин $H_{298}^0 - H_0^0$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $S_{\text{рж}}$ для некоторых соединений

Вещество	$H_{298}^0 - H_0^0$, кал/моль	$\Delta H_{\text{пл}}$, кал/моль	$S_{\text{рж}}$, кал/моль·К
MnSiO ₃			33,75
Mn ₂ SiO ₄			48,73
MnSi			18,75
Mn ₅ Si ₃			74,57
Mn ₇ Si			29,86
MnSi ₂			22,81
Mn ₃ C	3510	20720	41,50
Mn ₇ C ₃	8925	56455	88,01
Al ₆ Si ₂ O ₁₃		92736	218,086
Al ₂ SiO ₅		34128	56,367
FeSi			20,38
Ca ₃ P ₂ O ₈		54158	85,5
CaC ₂		25546	25,90
CaSiO ₃			34,83
Ca ₂ SiO ₄		33642	52,5
Ca ₃ SiO ₅		37488	73,86
Mn ₃ P	3468	19292	36,49
Mn ₂ P	2856	16800	28,97
MnP	1867	9940	15,59
CaAl ₂ O ₇		26250	50,45
CaAl ₄ O ₇		28840	80,35
Ca ₃ Al ₂ O ₈		39776	75,69
CaAl ₂ Si ₂ O ₈		39900	94,36
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇		44712	92,64
Ca ₂ Fe ₂ O ₅		36100	64,11

Значения величин ΔH_{298}^0 , $H_{298}^0 - H_0^0$, S_{298}^0 , $\Delta H_{пл}$, $C_p = f(T)$ и $C_{рж}$ для некоторых соединений

Вещество	ΔH_{298}^0 , кал/моль	$H_{298}^0 - H_0^0$, кал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·К	$\Delta H_{пл}$, кал/моль	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			Температур- ный интер- вал, К	кал/моль·К
					a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵		
Mn ₂₃ C ₆		30705	192,52	130220	158,92	44,95	-25,52	298—1283	240,41
MnAl ₄		5035	32,54	20930	27,20	8,10	-4,512	298—1196	40,95
MnAl ₆		7436	49,13	24034	37,38	13,16	-5,770	298—981	55,82
Mn ₇ Al ₁₁		15033	97,09	31237	82,05	23,19	-13,62	298—1275	116,90
MnAl ₅ O ₄		5162		29722	39,34	6,97	-9,301	298—2123	57,45
Mn ₃ Al ₅ Si ₃ O ₁₂	-1348080	12985	83,27	58920	100,6	26,22	-28,03	298—1473	147,93
Mn ₂ Al ₄ Si ₃ O ₁₈	-2099600	16818	101,5	82534	155,73	38,13	-46,47	298—1423	222,20
MnAl ₃ Si ₂ O ₈	-934480	7585	44,27	34528	69,16	17,81	-21,25	298—1328	98,10
Mn ₃ AlC	-13175	4666	28,94	32375	27,50	4,38	-2,536	298—1850	39,91
Al ₂ OC	-150133	2110	11,13	31822	22,28	3,65	-7,476	298—2273	33,93
SiP		2262	9,13	10500	10,93	2,62	-2,588	298—1500	16,92
AlP		1812		7910	10,72	3,28	-2,108	298—1130	16,02
Ca ₃ P ₂		4694		27877	27,75	6,45	-5,016	298—1593	42,20
CaSi		2040	13,26	10626	11,12	2,71	-1,766	298—1518	16,92
CaSi ₂		2844	18,00	13261	16,32	4,61	-2,966	298—1263	24,59
Ca ₂ Si		3262	21,77	12421	16,41	4,99	-2,373	298—1183	24,77
Ca ₃ Si ₂ O ₇				41688	66,24	13,95	-16,69	298—1737	95,93
Fe ₂ P		3736	17,64	17146	16,68	3,90	-3,032	298—1633	25,56
Fe ₃ P		3950	25,37	20132	22,12	5,60	-2,12	298—1438	33,57
FeSi ₂				12999	16,02	4,46	-4,009	298—1238	23,90
Fe ₂ Si ₅ (FeSi _{2,13})					38,31	9,25	-8,657	298—1493	60,34
Fe ₃ Si				18522	21,92	5,97	-3,831	298—1323	33,10
Fe ₂ Si ₃				36484	43,78	12,11	-7,544	298—1303	66,12
FeAl		1940	12,38	10696	11,10	2,68	-1,910	298—1528	16,86
FeAl ₂		2154	12,63	14983	16,26	4,03	-4,163	298—1427	24,43
FeAl ₃				29022	39,00	7,00	-10,92	298—2073	56,76
FeAl ₂ O ₄				14196	16,56	4,47	-2,571	298—1352	25,37
CaAl ₂		3116		17027	16,56	9,32	-4,439	298—973	39,55
CaAl ₄		5084		17027	26,57	9,32	-4,439	298—973	39,55
CaAl ₁₂ O ₁₉				139264	177,83	30,25	-59,38	298—2176	258,41
CaFeSiO ₄		5247		20678	38,17	9,25	-9,124	298—1477	54,93
CaFeSi ₂ O ₆		6802		25060	53,48	14,74	-13,39	298—1253	76,09

чае взамен величин ΔH_{298} подразумеваются значения стандартных энтальпий рассмотренных соединений. При этом данные по S_{298} двойных оксидов (кроме соединений $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), а также простых соединений и марганца, приведенных в правой части уравнений (1) — (5), брались из [8], а значение S_{298} для $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ определено с помощью описанного в [9] инкрементного метода.

Значение стандартной энтропии соединения $Mn_{23}C_6$ найдено нами на основании предложенного в [12] соотношения

$$S_{298}(Mn_{23}C_6) = 23 S_{298}(Mn) + 6 S_{298}(C) + m \cdot 6,0 \left[\frac{t_{Mn}}{t_C} - 1 \right], \quad (7)$$

где m — число атомов углерода в карбиде ($m=6$);

t_{Mn} — температура плавления марганца, °C;

t_C — температура плавления карбида марганца, °C.

Для определения величины S_{298} интерметаллических соединений $FeAl$, $FeAl_2$, $MnAl_4$, $MnAl_6$, Mn_4Al_{11} , $CaSi$, $CaSi_2$, Ca_2Si , использовано уравнение, аналогичное выведенного в [9] соотношения для расчета S_{298} двойных оксидов, которое имеет вид

$$S_{298}(\text{интерметаллида } AnBm) = n \cdot S_{298}^A \left(\frac{T_m^A}{T_m^C} \right)^{1/2} + m S_{298}^B \left(\frac{T_m^B}{T_m^C} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где n и m — стехиометрические коэффициенты; S_{298}^A , S_{298}^B , T_m^A и T_m^B — соответственно значения стандартной энтропии и температуры плавления компонентов А и В, а T_m^C — температура плавления интерметаллида.

Расчет S_{298} фосфидов Fe_2P и Fe_3P выполнен с помощью следующего уравнения [13]:

$$S_{298}(\text{фосфида металла}) = \eta_{Me} \left(S_{298}^{Me} + R \ln \frac{T_m^{Me}}{T_m^{\phi}} \right) + \\ + \eta_P \left(5,45 + R \ln \frac{866}{T_m^{\phi}} \right),$$

где R — газовая постоянная;

η_{Me} и η_P — число атомов металла и фосфора в молекуле фосфида;

S_{298}^{Me} и T_m^{Me} — стандартная энтропия и температура плавления металла;

T_m^{ϕ} — температура плавления фосфида.

Стандартная энтропия SiP вычислена с использованием понятия «стандартной квантовой энтропии», предложенного в [13]

$$S_{298}(\text{фосфида металла}) = \frac{N - 0,5}{\eta} \left(\eta_{Me} \cdot \tilde{S}_{298}^{Me} + \eta_P \cdot \tilde{S}_{298}^P \right), \quad (10)$$

где $\eta = \eta_{Me} + \eta_P$; $N = \eta_{Me} \cdot n_{Me} + \eta_P \cdot n_P$, где n_{Me} и n_P соответственно главные квантовые числа (номер периода) металла и фосфора; \tilde{S}_{298}^{Me} и \tilde{S}_{298}^P — «стандартные квантовые энтропии» металла и красного фосфора, определяемые из соотношений $\tilde{S}_{298}^{Me} = \tilde{S}_{298}^{Me} / n_{Me}$ и $\tilde{S}_{298}^P = S_{298}^P / n_P$.

Приращение энтальпии ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$). Расчет термодинамической константы $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ для соединений $Mn_3Al_2Si_2O_{12}$, $Mn_2Al_4Si_5O_{18}$, $MnAl_2Si_2O_8$, Mn_3AlC и Al_2OC выполнен на основании выражений (1) — (5), в которых

взамен величин ΔH_{298} подставлялись значения функции $H_{298}^0 - H_0^0$ рассмотренных веществ. Данные по $H_{298}^0 - H_0^0$ представленных в правой части уравнений (1)–(5) веществ (за исключением $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) брались из (8), а $H_{298}^0 - H_0^0$ для $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ рассчитывали с помощью предложенного в [14] уравнения

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 216 \cdot m \cdot S_{298}^{at} \cdot \exp\left(-\frac{S_{298}^{at}}{17}\right), \quad (11)$$

где S_{298}^{at} — г-атомное значение стандартной энтропии соединения;

m — число атомов в молекуле соединения-

Значение функции $H_{298}^0 - H_0^0$ для $MnAl_2O_4$, $CaFeSiO_4$ и $CaFeSi_2O_6$ определяли из уравнения (II), а для представленных в табл. 1 и 2 интерметаллических соединений, карбидов и фосфидов величину константы $H_{298}^0 - H_0^0$ находили на основании соотношения [14]

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 204 \cdot m \cdot S_{298}^{at} \exp\left(-\frac{S_{298}^{at}}{23,5}\right) \quad (12)$$

Зависимость теплоемкости C_p от температуры в интервале 298– T_m (T_m — температура плавления соединения). Функция $C_p = f(T)$ для твердых соединений в указанном интервале температур обычно выражается уравнением Майера-Келли [15]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (13)$$

где a , b и c — постоянные величины, если в рассматриваемой температурной области вещество не претерпевает фазовых превращений.

Значения постоянных a , b и c для рассмотренных в табл. 2 веществ (кроме Mn_3AlC) определяли с помощью выражений, предложенных в работе [16]:

$$a = m \left(6,0 - \frac{\Theta_c}{T_m} \right), \quad \text{кал/моль} \cdot \text{К} \quad (14)$$

$$b = \frac{m}{T_m} \left(\frac{5}{2} - \frac{\Theta_c}{T_m} \right), \quad \text{кал/моль} \cdot \text{К}^2 \quad (15)$$

$$c = \frac{m\Theta_c}{5}, \quad \text{кал/моль} \cdot \text{К} \quad (16)$$

где m — число атомов в молекуле соединения;

Θ — его дебаевская характеристическая температура, рассчитываемая из выражения [17]

$$\Theta_c = 48,5 \Theta_s^{3/7}, \quad (17)$$

где Θ_s определяется по г-атомной величине стандартной энтропии (S_{298}^{at}) соединения на основании следующей формулы [9]:

$$\Theta_s = \frac{2790}{\exp\left(\left[\left(2/3\right)\left(\frac{S_{298}^{at}}{R}\right)\right]^{3/4}\right)}, \quad (18)$$

Величины постоянных a , b и c для Mn_3AlC находили с помощью выражений [18]:

$$a = m \cdot 5,5, \quad (19)$$

$$b = m / 8\tau ,$$

$$c = 0,9 \cdot 10^5 \left(a + \frac{37,25m}{\tau} - C_{p298} \right) , \quad (21)$$

где m — число атомов в молекуле соединения;

τ — его некоторая характеристическая температура, определяемая по величине C_{p298}/m с использованием таблицы функции $C_p/m = f(T/\tau)$, приведенной в [18];

C_{p298} — стандартная теплоемкость соединения. При этом для Mn_3AlC рассчитывали на основании предложенного в [19] соотношения

$$C_{p298} = m \left(3,85 \lg \frac{S_{298}}{m} + 2,25 \right) . \quad (22)$$

Температуры плавления. Данные по температуре плавления для представленных в табл. 1 и 2 веществ (за исключением SiP и Mn_3AlC) заимствованы из [8]. Приближенное значение величины T фосфида SiP, равное ~ 1500 К, определяли из уравнения (9). Предложенное нами уравнение $C_p = f(T)$ (см. табл. 2) для соединения Mn_3AlC позволяет оценить его температуру плавления. При этом исходили из того, что g -атомные величины изобарной теплоемкости при температуре плавления примерно одинаковы для всех твердых веществ и согласно теории Нернста-Линдемана [20] составляют $\sim 7,1$ кал/г-атом·К. Следовательно, если построить кривую $C_p = f(T)$ в координатах $C_p/m - T$, легко можно определить температуру, которая соответствует величине $C_p/m = 7,1$ кал/г-атом·К и тем самым оценить температуру плавления вещества; с использованием этой методики найдено, что для Mn_3AlC $T_m \cong 1850$ К.

Теплота плавления. Экспериментально установлено, что для родственных веществ g -атомное значение энтропии плавления почти постоянно [21]. При этом, согласно данным [21] для бинарных соединений можно принять $\Delta S_{пл} \cong 3,5$ кал/г-атом·К; а для сложных кислородных соединений можно использовать величину $\Delta S_{пл} = 2,0$ кал/г-атом·К, рекомендуемую авторами работы [10]. Далее определяли теплоту плавления вещества с помощью термодинамического соотношения $\Delta H_{пл} = \Delta S_{пл} \cdot T_m$.

Теплоемкость в жидком состоянии. Для расчета теплоемкостей исследованных соединений в их жидком состоянии ($C_{рж}$) использовано квазитермодинамическое соотношение [22]

$$C_{рж} = C_{рт} + \frac{\Delta H_{пл}}{4T_m} , \quad (23)$$

где $C_{рт}$ — теплоемкость твердой фазы при температуре плавления, значения которой для рассмотренного соединения определяли из уравнения (13).

Рассчитанные в настоящей работе значения функций ΔH_{298} , S_{298} , $H_{298}^0 - H_0^0$, $C_p = f(T)$, $\Delta H_{пл}$ и $C_{рж}$ для исследованных соединений представлены в табл. 1 и 2. Пустые клетки в этих таблицах указывают на то, что экспериментальные или расчетные значения соответствующих термодинамических констант приведены в справочниках [7, 8].

В заключение следует отметить, что неизвестные значения термодинамических функций изучаемых соединений нами определены с помощью апробированных расчетных методов, точность которых соответствует требованиям термодинамического моделирования. При этом точность полученных расчетных значений термодинамических констант,



სოგლასო დანნი ავტორს ისპოლზოვანნი ნაი რასქეტნი მეთოდს, მოქო ოცენი ვ სლედოიქნი პრედელაქ: $\Delta H_{298} - 1,0 \div 1,5$ კკალ/გ-ათომ, $S_{298} - 0,3 \div 0,5$ კალ/გ-ათომ·კ, $H_{298} - H_0 - 3 \div 4\%$, $C_p(T) - 3 \div 5\%$, $T_m - 10 \div 15\%$, $\Delta H_{пл} - 0,3 \div 0,6$ კკალ/გ-ათომ, $C_{рж} - 6 \div 10\%$. ზამეტიმ თაკ-ჯე, ქო პრევედენნი ვ თაბლ. 1 ი 2 რასქეტნი დანნი თერმოდინამიქსიქი ფუნქციქ რასქოტრენნიქ ვეშქეფს უჟე ისპოლზოვანი დლ თერმოდინამიქსოქო მოდელირვანი ვ სისტემაქ $Mn-Si-O-C$ [1], $Mn-O-C$ [2], $Mn-Si-Al-O-C$ [4] ი $Mn-Si-Ca-O-C$ [5]. პრი ეთომ პოლქენნი რეზულთათი ზოროო სოგლასოქთა ს ექსპერიმენტალნიქი დანნიქი, ქო დოპოლნიტელნიქო პოტვერქდაქ ნადეჟნოქთ რეკომენდოვანოქო ვ დანოიქ რაბოქ ბანკა თერმოდინამიქსიქი დანნიქი ნეკოტორიქი სოედინენიქი ვ სისტემა $Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$.

ინსტიტუტ მეტალურგიი იმ. ფ. ნ. თავადზე
ან გურიქი

პოსუტილო 10.06.1991

ჟ. ბაღდავაძე, დ. ცაგარეიშვილი, გ. გველესიანი,
ი. ბარათაშვილი, ი. ომიადზე

**$Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$ სისტემაში ზოგიერთი ნაერთების
თერმოდინამიკური თვისებები**

რეზიუმე

მოახლოებითი საანგარიშო მეთოდების გამოყენებით გათვლილია $Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$ სისტემაში ზოგიერთი ნაერთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის, ენტროპიის, ენთალპიის ნაზრდის, მაღალტემპერატურული სითბოტევადობის და დნობის სითბოების მნიშვნელობები. მიღებული შედეგები ხასიათდება დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით, რაც განაპარობებს მათ შეტანას თერმოდინამიკური მონაცემების ბანკებში.

J. I. BAGDAVADZE, D. Sh. TSAGAREISHVILI, G. G. GVELESIANI,
I. B. BARATASHVILI, I. S. OMIADZE

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME COMPOUNDS IN THE
SYSTEM $Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$**

S u m m a r y

Standard enthalpy of formation, entropy, enthalpy increment, high-temperature heat capacity and heat of fusion values of some compounds in the system $Mn-Fe-Si-Al-Ca-O-C-P$ have been calculated using approximate calculation methods. The obtained results are characterized by satisfactory accuracy that provides their introduction into thermodynamic data banks.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Багдавадзе Д. И., Гвелесиани Г. Г., Цхадая Р. А., Маршук Л. А. Сообщения АН ГССР, 1989, 133, 2, 325—328.
2. Гвелесиани Г. Г., Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Ланчава Д. М., Цамалаидзе Л. В. Сообщения АН ГССР, 1989, 135, 1, 137—140.

3. Багдавадзе Д. И., Цамалаидзе Л. В., Гвелесиани Г. Г. Известия АН Грузии, серия химическая, 17, 1, 1991, 54—59.
4. Багдавадзе Д. И., Гвелесиани Г. Г., Цамалаидзе Л. В. Сообщения АН Грузии, 142, 2, 1991, 325—328.
5. Багдавадзе Д. И., Гвелесиани Г. Г., Цамалаидзе Л. В. Известия АН Грузии, 17, 4, 1991, 289—294.
6. Сияярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусков Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1992.
7. JANAF thermochemical tables. NSRDS—NBS 37. Wash.: Gov. print. off., 1971, 1144
8. Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко, вып. 1—10, М.: ВИНТИ, 1965—1981.
9. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
10. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г., Бараташвили И. Б., Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Журн. физической химии, 1990, 64, 10, 2606—2610.
11. Моисеев Г. К., Зайцева С. И., Ильиных Н. И., Ватолин Н. А., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г., Бараташвили И. Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1991, 4, 12, 2433—2442.
12. Woggeil W. L. J. Phys. Chem., 1964, 68, 4, p. 954—955.
13. Бараташвили И. Б., Цагарейшвили Д. Ш. В сб.: Термодинамические исследования неорганических материалов, вып. 1, Тбилиси: Мецниереба, 1980, 68—81.
14. Багдавадзе Д. И., Цагарейшвили Д. Ш., Цахадая Р. А., Гвелесиани Г. Г. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1988, 14, 3, 199—206.
15. Maier G., Kelleu K. K. J. Am. Chem. Soc., 1932, 52, 7, 3243—3246.
16. Омиадзе И. С., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1979, 5, 3, 254—261.
17. Омиадзе И. С. Исследование термодинамических свойств вольфрамов самария. Канд. диссертация, Тбилисский государственный университет, 1980.
18. Абашидзе Т. Д., Цагарейшвили Д. Ш. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1982, 8, 1, 39—47.
19. Цагарейшвили Д. Ш. Труды Грузинского института металлургии, 1965, 14, 179—185.
20. Nernst W., Lindemann R. A. Z. Electrochem., 1911, Bd. 17, 18, 817—827.
21. Кубашевский О., Олкок С. Б. Металлургическая термохимия, М.: Металлургия, 1982.
22. Цагарейшвили Д. Ш. Теплофизика высоких температур, 1981, 19, 1, 75—79.

UDC 543—544

T. G. ANDRONIKASHVILI, L. G. EPRIKASHVILI, E. I. ABULASHVILI,
N. M. LEONIDZE, T. N. KORDZAKHIA

INVESTIGATION OF CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF CHROMOSORB-103 IN THE VARIANT OF SURFACE—LAYER SORBENT

Now-a-days organic sorbents — polymers are being widely used in gas chromatography. Porous materials on the base of copolymers of styrene: ethylstyrene and divinylbenzene are utilized most of all [1—3].

The porous polymer sorbents have good mechanical strength, highly developed surface, great total volume of pores, thermal stability to 250 — 300 °C, high efficiency.

The separation processes on porous polymers, according to Hollis [1], differ from those of gas-liquid or gas-adsorption chromatography. The chromatography on porous polymer sorbents is carried out in the whole volume of particles. At present there is no unanimous opinion concerning the mechanism of separation on porous polymer sorbents.

The investigation of porous polymer sorbents in the surface-layer variance is of interest [4,5].

In the gas-adsorption chromatography, the period of molecular adsorption itself is generally very small [6]. Therefore, adsorption kinetics is defined mainly by diffusion in the gas surface adsorbent — to the exterior surface of particles of nonporous adsorbents and to the interior surface in the pores of the grains of porous adsorbents as well.

Sorption processes in the surface sorbents occur not in the whole volume of the grain, but only in the surface layer of small depth equal to the thickness of the active sorbent layer. Resistance to mass transfer for such type of the sorbent as compared with general (volume) fillers decreases, since the length of the diffusion routes into the grain depth diminishes and consequently, the diffusion time drops, which will be determined not by the diameter of the sorbent grain [4], but by the thickness of the active layer.

Gas chromatography was used for studies and comparison of adsorption-separation properties of thermo-resistant porous polymer sorbent Chromosorb-103 in the variance of surface-layer (solid support Chromosorb W) and volume filling of chromatographic column. The properties of sorbents were compared under conditions of the same column lengths 1.0 m, diameter 4 mm, detector katharometer. Alcohols, ethers and some aromatic hydrocarbons were used as model mixtures.

Table 1 shows characteristics of retention (t_R) and coefficients of asymmetry (K_a) of separate components of the sorbents under investigation.

Retention time and coefficients of asymmetry of certain components on Chromosorb-103 in the variants of surface layer and volume filling

Components	t_R						K_{asymm}					
	100°		160°		180°		100°		160°		180°	
	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.	s. l.	v.
Ethyl alcohol	132	315	65	91	56	70	1	3	1	4	1	1
Isopropyl alcohol	166	439	66	101	57	78	2	4	2	6	1	1
Propyl alcohol	262	746	80	144	67	102	4	5	2	4	1	2
Secondary butanol	342	1060	92	170	72	118	6	9	4	6	1	4
Butanol-1	608	—	115	251	88	161	8	—	9	7	2	2
Diethyl ester			62	78	55	68			1	2	1	1
Diisopropyl ester			70	112	64	81			1	3	1	4
Dibutyl ester			155	576	105	262			7	6	2	6
Benzene			102	242	81	162			2	3	1	2.5
Toluene			160	453	111	260			3.5	2.3	2	5
Ethylbenzene			242	642	158	400			4.6	5	3.5	4
Cumene			324	912	189	540			4	2.5	5.5	2.2
Pseudocumene			481	1370	260	796			3.1	1.6	4.6	0.185

As the Table shows, the retention characteristics of the surface-layer sorbent is lower, that that on the volume one, and therefore the time for analysis is decreased. The surface-layer sorbents give chromatographic peaks more symmetric, since the sorption and desorption processes defining the spread of chromatographic zones occur only in the thin layer of the active sorbent. Just symmetry of peaks is the index of adsorptive equilibrium.

One of the major characteristics, defining the use of sorbents in gas chromatography is the coefficient of separation K [7].

Table 2
 Separation coefficients of certain pairs of components with account of the analysis time (K/t_R) on Chromosorb-103

Components	K/t_R					
	100°		160°		180°	
	s.l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$	s.l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$	s.l. $\times 10^{-2}$	v. $\times 10^{-2}$
Ethyl alcohol-isopropyl alcohol	0.3	0.20	0.8	0.6	0.9	0.7
Isopropyl alcohol-propyl alcohol	0.3	0.15	0.7	0.2	0.8	1.7
Propyl alcohol-secondary butanol	0.1	0.06	0.6	0.3	0.7	0.7
Secondary butanol-butanol-1	0.1	—	0.6	0.05	0.5	0.9
Diethyl ester-diisopropyl ester			1.9	1.2	1.6	1.1
Diisopropyl ester-dibutyl ester			0.2	0.7	1.7	1.3
Benzene-toluene			0.1	0.6	0.8	0.5
Toluene-ethylbenzene			0.5	0.2	0.8	0.6
Ethylbenzene-cumene			0.2	0.1	0.2	0.2
Cumene-pseudocumene			0.2	0.1	0.3	0.3

Columns with surface and volume sorbents were compared by the use of specific characteristic k/t_R — the ratio of the separation coefficient to the mean time of the component elution for two neighbouring peaks [8]. This parameter characterizes separating capacity of the column with account of the time of analysis (Table 2). This Table shows, that the separating capacity of the surface layer sorbent column accounting for the analysis time is greater than that with the volume sorbent. This fact is rather important, in the express-analyses.

Separating capacity of the column at the given selectivity of the sorbent is limited by the extent of the spread of chromatographic bands when they are moving over the sorbent layer. The spread of chromatographic bands is the major factor preventing high separation. Under other similar conditions the column in which chromatographic bands are spreading less, is more effective.

While the comparison of the columns filled with surface-layer and volume sorbents and the same length of the column, the amount of the active adsorbent in the column is different, and consequently, the time of analysis varies. To exclude this factor when comparing the columns with sorbents under investigation, the value N/t_R was used — the effective number of theoretical plates, per time unit suggested by Desty [9]. This characteristic allows to compare the work of the columns with various sorbents.

The column efficiency filled with surface-layer or volume sorbents as compared with model mixture, was estimated by N/t_R under similar experimental conditions (Table 3).

Table 3

Specific characteristics (N/t_R) of efficiency of chromatographic columns filled with volume and surface layer sorbents

Sorbents	100°			160°			180°		
	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$	s. l.	v.	$\frac{s. l.}{v.}$
Ethyl alcohol	0.82	0.32	2.60	5.90	3.20	1.80	8.10	4.24	1.90
Isopropyl alcohol	0.83	0.15	5.50	4.12	3.10	1.33	9.70	3.70	2.60
Propyl alcohol	0.45	0.08	5.00	3.32	1.47	2.26	6.95	3.70	1.88
Secondary butanol	0.19	0.097	1.96	3.85	0.68	5.70	4.93	2.86	1.72
Butyl alcohol	0.04	—	—	2.78	0.66	4.20	3.81	2.40	0.63
Diethyl ester				8.95	3.41	2.62	9.87	7.28	1.36
Diisopropyl ester				2.96	1.11	2.67	9.55	2.16	4.42
Dibutyl ester				0.44	0.13	3.30	1.24	0.35	3.50
Benzene				1.74	1.02	1.70	3.85	1.96	1.96
Toluene				0.97	0.64	0.66	1.99	1.02	1.95
Ethylbenzene				0.45	0.14	3.20	1.48	0.50	2.96
Cumene				0.21	0.12	1.75	0.91	0.25	3.64
Pseudocumene				0.22	0.15	1.47	0.45	0.30	1.50

As it is evident from the Table, the efficiency of the column with surface-layer sorbent is greater, than that with volume sorbent Chromosorb-103.

Hence, the use of the surface-layer sorbents is advantageous as follows: the duration of analysis decreases and the spread of chromatographic bands is eliminated.

ქრომოსორბ-103-ის ქრომატოგრაფიული თვისებების შესწავლა
ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის ვარიანტში

რეზიუმე

გაზური ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილია თერმულად მდგრადი ფოროვან-პოლიმერული სორბენტი ქრომოსორბ-103-ის ადსორბციული დაყოფითი თვისებები. ქრომატოგრაფიული სვეტების შევსება ხორციელდებოდა ზედაპირულ-ფენოვან და მოცულობით ვარიანტში.

დადგინდა, რომ ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტის გამოყენება გვაძლევს მთელ რიგ უპირატესობას: ამცირებს ანალიზის ხანგრძლივობას, თავიდან იცილებს ქრომატოგრაფიული ზონის გადღაბნას.

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Е. И. АБУЛАШВИЛИ,
Н. М. ЛЕОНИДЗЕ, Т. Н. КОРДЗАХИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ХРОМОСОРБА-103 В ВАРИАНТЕ ПОВЕРХНОСТНО-
СЛОЙНОГО СОРБЕНТА**

Резюме

Методом газовой хроматографии были изучены и сравнены адсорбционно-разделительные свойства термостойкого пористого полимерного сорбента Хромосорб-103 в варианте поверхностно-слоистого (твёрдый носитель Хромосорб W) и объёмного заполнения хроматографической колонки.

Найдено, что применение поверхностно-слоистых сорбентов даёт ряд преимуществ: сокращает продолжительность анализа, устраняет размывание хроматографических зон.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Hollis O. L., *Analyt. Chem.*, 1966, 38, 2, 309—317.
2. Hollis O. L., Hayes W. V. *J. Gas Chromatogr.*, 1966, 4, 7, 235—239.
3. Sakodinskii K. I., Panina L. I. *Polymer Properties for Molecular Chromatography*. M. Nauka, 1977, 165.
4. Berezkin V. G., Nikitina N. S. *Progress in Chemistry*, 1971, 40, 5, 927—941.
5. Andronikashvili T. G., [Eprakashvili L. G. *Izv. AN GSSR, ser. chem.* 1983, 9, 1, 37—42.
6. I de Buer. *The Dynamical Character of Adsorption*. M: I. L., 1962, 175.
7. Vigdergous M. S. *Calculations in Gas Chromatography*. M.: Chimia, 1977, 31—32.
8. Eprakashvili L. G. *Authors Report on Cand. Thesis. Inst. Phys. Org. Chem. AN GSSR, Tbilisi*, 1984.
9. Nikitina N. S. *Authors Report on Cand. Thesis, Inst. Petrochem. Synth. AN SSSR, M.*, 1970.

შპპ 541.138

ლ. ქარელი, ზ. ჟურჯუმიანი, თ. აბლაძე

მანგანუმის კოორდინა და ანოდური გახსნის კანონზომიერებანი თხევადი ამიაკის ხსნარებში

წინა სამუშაოში [1] ვიუწყებოდით, რომ თხევადი ამიაკის ხსნარები და მათი ნარევები ტეტრაპიდროფურანთან შესაფერის გარემოს წარმოადგენს მანგანუმის დიციკლოპენტადიენიდის არაპირდაპირი ელექტროქიმიური სინთეზისათვის, რომელიც ამოსავალი ნივთიერებაა ბენზინში ტეტრაეთილტყვიის შემცველი მცირეტოქსიკური ანტიდეტონატორული დანამატის — მანგანუმის ციკლოპენტადიენილტრიკარბონილის მისაღებად [2].

არაპირდაპირი ელექტროქიმიური სინთეზის დროს საბოლოო პროდუქტის გამოსავალი გარკვეულწილად განისაზღვრება ლითონური მანგანუმის თხევადი ამიაკის ხსნარებში ანოდური გახსნის შედეგად წარმოქმნილი იონების გენერაციის სიჩქარით. აღნიშნულის გათვალისწინებით შესწავლილია ამ რეაქციის კინეტიკური კანონზომიერებანი.

მინის ელექტროქიმიურ უჯრედში ანოდური და კათოდური არეები ვაყოფილ იყო მინის ფილტრით. ცდებს ვატარებდით — 40°-ზე. უარყოფითი ტემპერატურის მისაღწევად ელექტროქიმიურ უჯრედს ვათავსებდით დიუარის ჭურჭელში, რომელშიც იყო მშრალი ყინულისა და აცეტონის ნარევი. სამუშაო ელექტროდებად ვიყენებდით ელექტროლიტური მანგანუმიდან გამოდნობილი ცილინდრული ფორმის ღეროებს ($\varnothing = 5$ მმ), დამხმარე ელექტროდად — პლატინის ბადეს, ხოლო შესადარებელ ელექტროდად კი ნახევარელემენტს TI/TII თხევად ამიაკში, რომელსაც წინასწარ ვასუფთავებდით წყლის მინარევებისაგან. ამისათვის ამიაკს ვაშრობდით ნატრიუმის ამიდით 5 ლ მოცულობის რკინის ბალონში, საიდანაც გაუწყლოებული ამიაკი მიეწოდებოდა ელექტროქიმიურ უჯრედს. ამ უკანასკნელში ხდებოდა ამიაკის კონდენსაცია. ყველა ამ ოპერაციებს ვატარებდით ინერტული აირის-არგონის ატმოსფეროში. ელექტროლიტის დასამზადებლად ვიყენებდით ორჯერ გადაკრისტალბულ და გაუწყლოებულ KI-ს.

აპარატურული კომპლექსი შეიცავდა პროგრამატორს ПР-8 და იმპულსურ პოტენციოსტატს ПИ-50-1. ვოლტამპერული მრუდების რეგისტრირება ხდებოდა ორკოორდინატიანი კომპენსაციური ხელსაწყოთა ЛЕД 4—003 მეობით.

მანგანუმის ელექტროქიმიური თვისებების შესახებ თხევადი ამიაკის ხსნარებში მონაცემები მცირეა. სამუშაოს [3] ავტორებმა აღნიშნავენ, რომ მანგანუმისა და პლატინის მოკლე ჩართვისას ამიაკის მკაფია ხსნარებში (რომლებიც შეიცავენ NH_4^+ იონებს) პლატინაზე გამოიყოფა წყალბადი, ხოლო მანგანუმი იხსნება ორვალენტური მანგანუმის იონების წარმოქმნით. ზოგიერთი დასკვნების გამოტანა ამიაკის ხსნარებში მანგანუმის ელექტროდზე მიმდინარე ელექ-



ცხრილი 1

ელექტროდული წყვილების სტანდარტული პოტენციალის მნიშვნელობები გაზომილი შესადარებელი ელექტროდის Tl/TlI მიმართ [3]

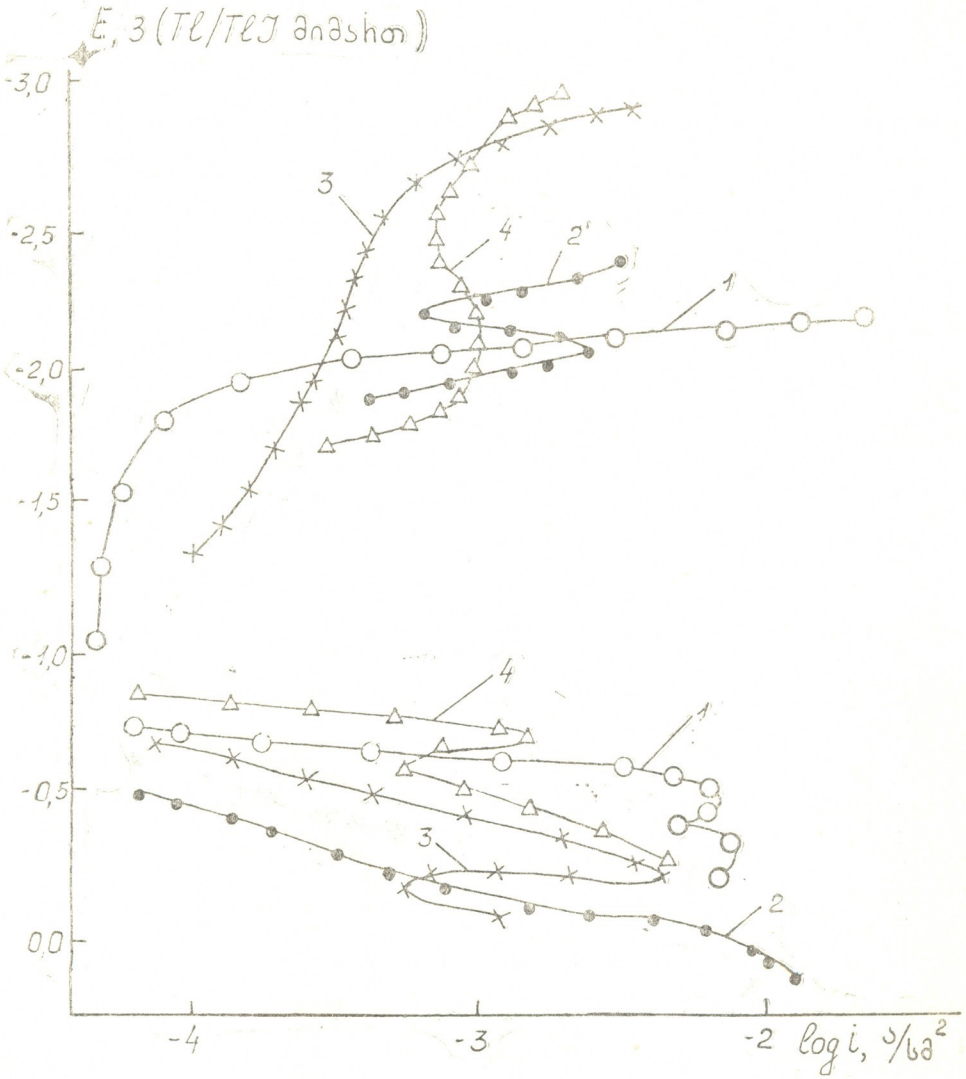
ელექტროდული წყვილი	T(K)	E ⁰ , ვ
ZnCl ₂ /Zn	298	-0,829
Fe(NO ₃) ₂ /Fe	293	-0,343
NH ₄ ⁺ /H ₂	293	0,013
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	293	0,050

იმის გათვალისწინებით, რომ მანგანუმის სტაციონარული პოტენციალი ჩვენს მიერ გამოყენებულ ხსნარებში NH₃(თხევ) + 0,1^{მოლ/ლ} KI შეადგენს — 0,98 ვ, რომელიც გაცილებით უარყოფითია წყალბადის წონასწორულ პოტენციალზე იმავე ხსნარებში, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მანგანუმის კოროზია ამიაკის ხსნარებში გაპირობებულია მანგანუმის იონიზაციისა და პროტონის დონორის აღდგენის რეაქციებით. სხვა დებოლარიზატორად შესაძლებელია იყოს ხსნარში გახსნილი ჟანგბადის მინარევები. ნახ. 1 მოცემულია მანგანუმის ანოდური და კათოდური პოლარიზაციული მრუდები, გაზომილი გაუწყლოებულ და წყლის დანამატების შემცველ თხევადი ამიაკის ხსნარებში. ნახაზიდან ჩანს, რომ მცირე პოლარიზაციის არეში კათოდური დენის სიმკვრივე მცირედ არის დამოკიდებული პოტენციალზე. შესაძლებელია დავუშვათ, რომ კათოდური ზღვრული დენი გაპირობებულია თხევად ამიაკში გახსნილი ნარჩენი ჟანგბადის აღდგენით. უფრო უარყოფით პოტენციალზე პოლარიზაციული მრუდი ხასიათდება სწორხაზოვანი უბანით, რომლის დახრილობა შეადგენს მიახლოებით 0,120 ვ. პოტენციალების ამ უბანში ელექტროდის ირგვლივ შეინიშნება ცისფერი შეფერილობა, რაც სოლვატირებული ელექტრონების გენერაციაზე მიუთითებს [4].

წყლის დამატება თხევად ამიაკში ორგვარად მოქმედებს კათოდურ პროცესებზე; შედარებით დაბალ დენის სიმკვრივეებზე წყლის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს კათოდური რეაქციის დაჩქარებას, ხოლო მაღალ დენის სიმკვრივეებზე პირიქით, რეაქციის დამუხრუჭებას. ამ პირობებში შეინიშნება აირის გამოყოფა ელექტროდზე და შეფერილობის გაქრობა. ცდის შედეგებიდან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ დენის ზრდა გამოწვეულია წყლის მოლეკულების განმუხტვის რეაქციით შედარებით მაღალ დენის სიმკვრივეებზე, როდესაც განმუხტვის სიჩქარე მნიშვნელოვან სიდიდეებს აღწევს, მოსალოდნელია ჰიდროქსიდ-იონების დაგროვება ელექტროდის ზედაპირზე და მიიღება ადსორბირებული ჰიდროქსიდები, რაც რეაქციის დამუხრუჭებას იწვევს. ცნობილია, რომ წყალბადის გამოყოფის რეაქცია მანგანუმზე მიმდინარეობს მაღალი გადაძაბვით, ხოლო მრუდის დახრის მიხედვით თუ ვიმსჯელებთ, იგი განისაზღვრება ფაზათაშორის საზღვარზე მუხტის გადატანის სტადიით. შედარებისათვის მოვიყვანოთ მონაცემები, რომლის თანახმად რკინის ელექტროდზე გადაძაბვა თხევად ამიაკში დაახლოებით 1 ვ-ით ნაკლებია, ხოლო ტაფელის მრუდის დახრა შეადგენს 0,41 ვ [3], რაც, ალბათ, მეტყველებს იმაზე, რომ რკინაზე წყალბადის დესორბციის სიჩქარე დაბალია.

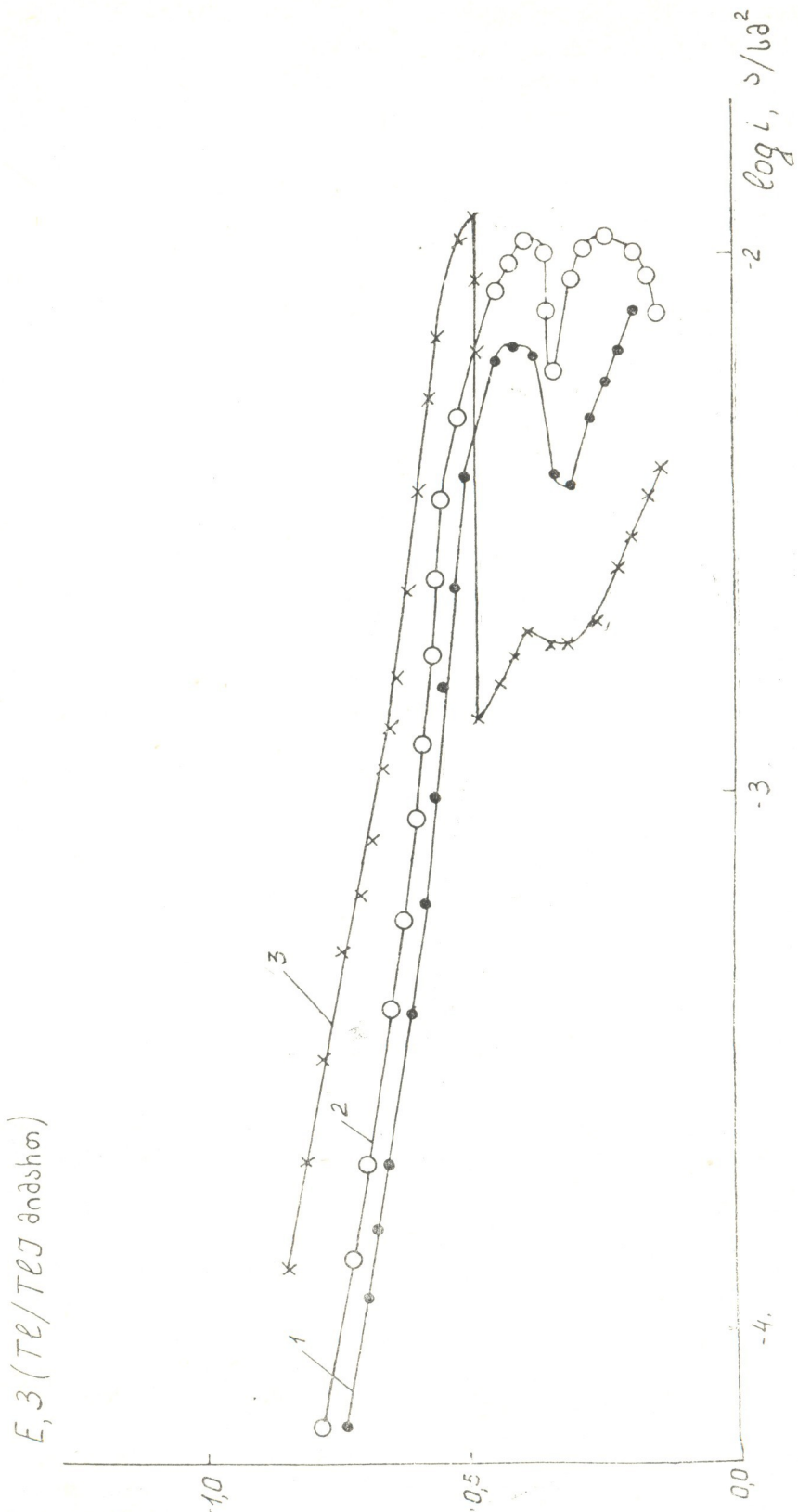
ნახ. 1-ზე აგრეთვე მოყვანილია მანგანუმის ანოდური პოლარიზაციის მრუდები. გაუწყლოებულ ხსნარში ეს მრუდი ხასიათდება სწორხაზოვანი უბ-

ნით, რომლის დახრა შეადგენს დაახლოებით 0,130 ვ. პოტენციალის კრიტიკული მნიშვნელობის მიღწევის შემდეგ შეიმჩნევა ანოდური რეაქციის დამუხრუჭების (პირველი პასივაციის) უბანი, რომელიც პოტენციალის შემდგომი გაზრდისას კვლავ იზრდება და მეორე კრიტიკულ პოტენციალს აღწევს. პო-



ნახ. 1. მანგანუმის ანოდური და კათოდური სტაციონარული პოლარიზაციული მრუდები $NH_3(მზგვ.) + 0,1 მოლ/ლ KI + X მოლ/ლ H_2O$ ხსნარებში, 1—X-მგაუწყლოებელი ხსნარი; 2—X=0,1; 3—X=1,2; 4—X=3,4; $t=-40^\circ$

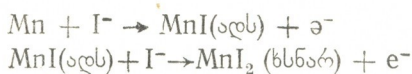
ტენციალის შემდგომი გადანაცვლებისას დადებითი მნიშვნელობისაკენ ხდება ანოდური რეაქციის მეორედ დამუხრუჭება (მეორე პასივაციის უბანი). წყლის დამატება თხევადი ამიაკის ხსნარში იწვევს ანოდური მრუდების გადაადგილებას დაბალი დენის სიმკვრივეებისკენ. წყლის შედარებით მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში რეაქციის სიჩქარე იზრდება კრიტიკულ პოტენციალამდე, შემდეგ უბანში კი პასივაცია ადვილად მიმდინარეობს. წყლის ამგვარი



ნახ. 2. მანგანუმის ანოდური სტაციონარული მრუდები $\text{NH}_3(\text{თხევ.}) + X\text{მლ/ლ KI}$ ხსნარებში
 1— $X=0,1$; 2— $X=0,5$; 3— $X=1$; $t=-40^\circ$

ორმხრივი გავლენა მანგანუმისა და სხვა ლითონების გახსნის სიჩქარეზე და მახასიათებელია ანოდური პროცესებისათვის არაწყალხსნარებში [5] და როგორც წესი, აიხსნება წყლის მოლეკულების მონაწილეობით ლითონებს იონიზაციისა და პასივაციის რეაქციების ელემენტარულ სტადიებში.

ნახ. 2-ზე მოყვანილია მანგანუმის ანოდური პოლარიზაციის მრუდები, გაზომილი ფონური ელექტროლიტის სხვადასხვა კონცენტრაციების შემცველი თხევადი ამიაკის ხსნარებში. შედარებით დაბალი ანოდური პოლარიზაციის უბანში მანგანუმის გახსნის სიჩქარის ლოგარითმი იზრდება სწორხაზოვნად პოტენციალის გადახრისას დადებითი მნიშვნელობებისაკენ (აქტიური გახსნის უბანი). პოტენციალის კრიტიკული მნიშვნელობის მიღწევისას შეინიშნება ანოდური დენის სიმკვრივის შემცირება (პირველი პასივაციის უბანი). შემდგომში გახსნის სიჩქარე კვლავ იზრდება ელექტროდის მეორე პასივაციის დაწყებამდე. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ მანგანუმის აქტიური გახსნის უბანში ფონური ელექტროლიტის გაზრდას ხსნარში თან ახლავს მანგანუმის ანოდური გახსნის სიჩქარის ზრდა. მეორეს მხრივ, ფონური მარილის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს მანგანუმის პირველი პასივაციის გაადვილებას, კრიტიკული პოტენციალის გადანაცვლებას უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ და პასივაციის უბნის დენის შემცირებას. პირველი პასივაციის უბანში ელექტროდზე ვიზუალურად შეინიშნება ღია ვარდისფერი ნალექი. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ ლითონების გახსნის კინეტიკაზე გავლენას ახდენენ ხსნარში არსებული კომპონენტები [6], შეგვიძლია მივიღოთ, რომ მანგანუმის გახსნის სიჩქარის გაზრდა KI კონცენტრაციის გაზრდით გაპირობებულია I⁻-იონის უშუალო მონაწილეობით ანოდურ რეაქციაში:

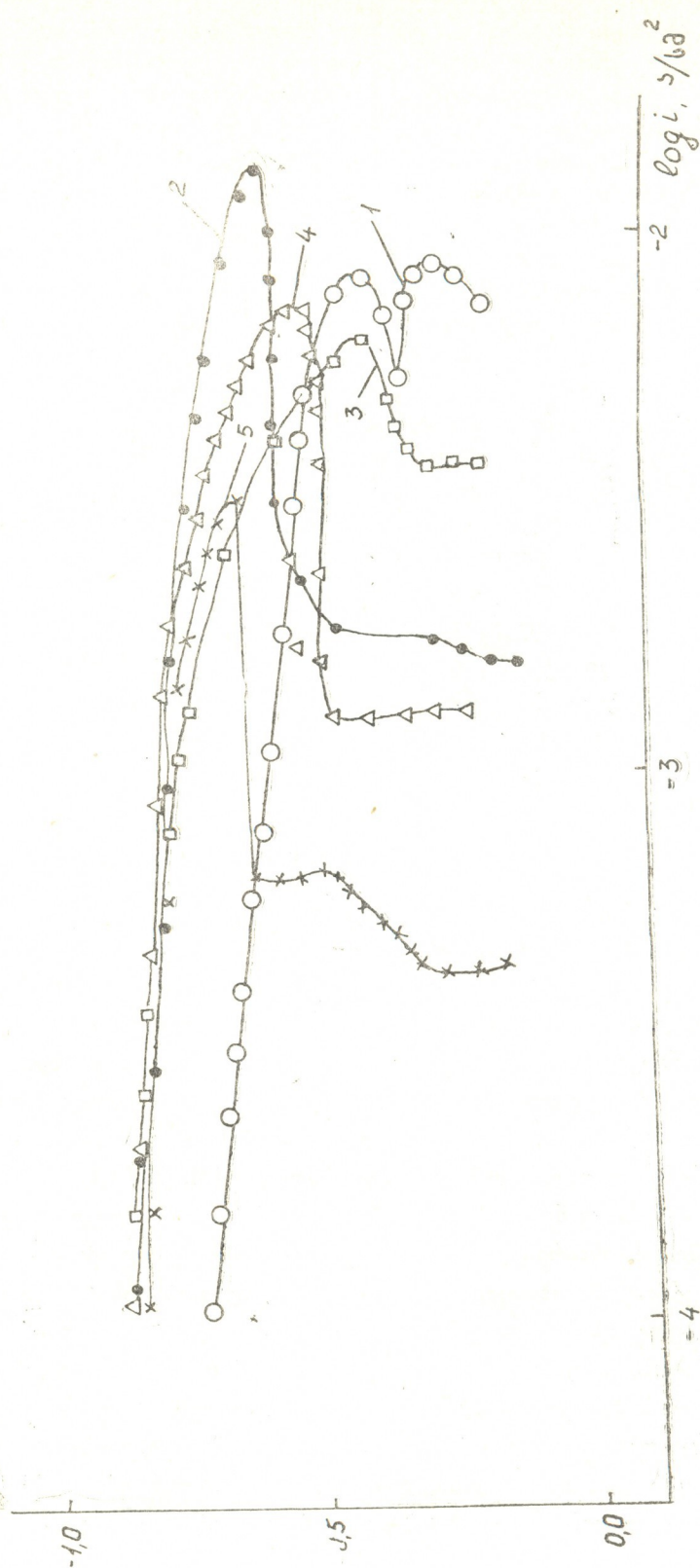


ანოდური რეაქციის დამუხრუჭება პოტენციალის კრიტიკული მნიშვნელობის მიღწევისას შეიძლება აიხსნას ლითონის ზედაპირზე მანგანუმის იოდიდის წარმოქმნით. მართლაც, როგორც ნახ. 2 ჩანს, I⁻-იონის კონცენტრაციის გაზრდა ხსნარში იწვევს ლითონის პასივაციის გაადვილებას. ამ დასკვნას ადასტურებს მონაცემები, რომელიც მიღებულია ხსნარის არევისას. ხსნარის არევა ხელს უშლის პირველადი პასივაციის უბნის წარმოქმნას. ელექტროდზე წარმოქმნილი ნალექის რენტგენოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ იგი შეესაბამება მანგანუმის იოდიდის კომპლექსს ფორმულით $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2]$.

ნახ. 3-ზე მოყვანილია მანგანუმის პოლარიზაციის მრუდები გაზომილი თხევადი ამიაკის ხსნარებში, რომლებიც შეიცავდნენ ციკლოპენტადიენის მონომერის დანამატებს. ვხედავთ, რომ ციკლოპენტადიენის დამატება იწვევს ანოდური რეაქციის მნიშვნელოვან გაზრდას, მაგრამ ამავე დროს მისი კონცენტრაციის მატება პოტენციალის შემდგომი გადახრისას დადებით მიმართულებით აადვილებს პასივაციის პროცესს, რაც მქლავდება პასივაციის კრიტიკული პოტენციალის გადანაცვლებაში უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ. ცდის მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ გახსნის მაქსიმალური სიჩქარე მიიღწევა ხსნარში, როდესაც ციკლოპენტადიენის კონცენტრაცია ტოლია $2,4 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ.

მანგანუმის კოროზია პირობითად გაუწყობებული და დეაერირებულ KI-ის შემცველი თხევადი ამიაკის ხსნარებში კონტროლირდება ნარჩენი ქან-

$E_{3(Te/TeJ \text{ ბიძახი})}$



ნახ. 3. მანვანუმის ანოდური სტაციონარული პოლარიზაციული მრუდები $NH_3(სხვ.) + 0,1 \text{ მლ/მლ KI} + X \text{ მლ/მლ } C_5H_6$ ხსნარებში 1— $X=0$; 2— $X=2,42 \cdot 10^{-2}$; 3— $X=7,27 \cdot 10^{-2}$; 4— $X=3,15 \cdot 10^{-1}$; 5— $X=7,5 \cdot 10^{-1}$; $t=-40^\circ$

გბადის აღდგენის რეაქციით, რომელიც მიმდინარეობს ზღვრულ დიფუზიურ დენზე.

მანგანუმის ანოდური გახსნა თხევადი ამიაკის ხსნარებში მიმდინარეობს აქტივაციური კონტროლით. წყლის შეყვანა ხსნარში აადვილებს ელექტროდის პასივაციას, ხოლო ციკლოპენტადიენის დანამატი იწვევს ელექტროდის აქტივაციას დაბალი დენის სიმკვრივეებზე და აადვილებს პასივაციას მაღალი დენის სიმკვრივეებზე.

თხევად ამიაკში ანოდური რეაქციის დამუხრუჭება შეიძლება აიხსნას ელექტროდის ზედაპირზე როგორც ოქსიდური, ასევე მარილის ფენების წარმოქმნით.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი,

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

რ. აგლაძის სახ. არაორგანული

ქიმიისა და ელექტროქიმიის

ინსტიტუტი

შემოსულია 16.03.1991

Л. Л. КАРЕЛИ, Г. С. ЦУРЦУМИЯ, Т. Р. АГЛАДЗЕ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИИ И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ ЖИДКОГО АММИАКА

Резюме

Установлено, что коррозия марганца в обезвоженных и деаэрированных растворах жидкого аммиака контролируется реакцией восстановления следов кислорода на предельном диффузионном токе.

Анодное растворение марганца в жидком аммиаке протекает с активационным контролем. Увеличение содержания воды облегчает активацию электрода, а добавление циклопентадиена вызывает активацию электрода в области малых и средних плотностей тока и облегчает пассивацию при больших плотностях тока. Торможение реакции в жидком аммиаке может быть вызвано как образованием оксидных, так и солевых слоев.

L. L. KARELI, G. S. TSURTSUMIA, T. R. AGLADZE

REGULARITIES OF CORROSION AND ANODIC DISSOLUTION OF MANGANESE IN LIQUID AMMONIA

S u m m a r y

Manganese corrosion in dehydrated and deaerated solutions of liquid ammonia is controlled by reduction reaction of oxygen traces on the limited diffusive current.

Manganese anodic dissolution in liquid ammonia goes on with activated control. An increase of water content, facilitates the passivation of electrode, while addition of cyclopentadien causes activation of electrode at low and medium current density and facilitates the passivation at high current density.

The formation of oxydic and salt layers may cause inhibition of reaction in liquid ammonia.

1. Цурцумия Г. С., Агладзе Т. Р., Карели Л. Л. VII Всесоюзная конференция по электрохимии, Черновцы, 1988, 125.
 2. Марганцевые антидетонаторы. Под. ред. А. Н. Несмеянова. М.: Наука, 1971.
 3. Ahrens M., Heusler K. E. *Electrochimica Acta*, 1982, 27, 2, 239—243.
 4. Кришталик Л. И., Алпатова Н. М., *Электрохимия*, 1976, 12, 2, 163—198.
 5. Агладзе Т. Р. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии М.: ВИНТИ, 1982, 3—100.
 6. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки и техники, Сер. Электрохимия, М.; ВИНТИ, 1971, 7, 5—74.
-

УДК 678.84.678.063

Дж. Н. АНЕЛИ, Г. М. ТОПЧИШВИЛИ, Д. Г. ПАГАВА

ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ РЕЗИН

Оценка напряженного состояния элементов строительных конструкций и деталей машин сводится в основном к определению деформаций в процессе нагружения. Широко распространенные металлические и полупроводниковые тензорезисторы, обладая целым рядом положительных свойств, не в состоянии решить задачи по измерению деформаций сооружений в широком диапазоне (от 0,01 до 1% длины тензодатчика [1]).

Для решения поставленной задачи возникает необходимость создания эластичных датчиков деформации для статического и динамического тензометрирования. Одним из подходящих для этих целей материалов может служить электропроводная резина — композит на основе каучуков и проводящих наполнителей (углеграфитовые и металлические порошки). Наиболее важным свойством данного композита при использовании ее в тензометрировании является влияние механической деформации материала на его электросопротивление, что выражается в изменении последнего в определенном интервале значений.

Согласно наиболее распространенной модели полимеров, содержащих электропроводные наполнители, последние располагаются в промежутках между полимерными цепями, образуя при этом собственные электропроводящие структуры. Так как между частицами проводящего компонента практически нет химических связей то, очевидно, что определяющим фактором образования электрических контактов между частицами технического углерода (сажи) должен быть характер микроструктуры полимерной матрицы, в микропустотах которой локализуются проводящие элементы. Следовательно любое изменение микроструктуры материала должно отражаться на изменении конфигурации электропроводящей сетки. Структурные изменения в геометрии молекул как бы играют роль «микровыключателей» или «переключателей» отдельных сажевых частиц в массе полимерной матрицы.

Существует критический состав резины, при котором относительное изменение удельного сопротивления максимально. Последнее можно объяснить тем, что при малых удлинениях растягивающее напряжение сопровождается лишь упругими деформациями вулканизата в областях, где пространственная сетка, образованная наполнителем, выражена слабее. Следует отметить, что в саженасыщенных вулканизатах различают два типа молекул эластомера [2]. Это молекулы, адсорбированные на поверхности сажевых частиц, так называемый «связанный» каучук или «жесткая» компонента и «мягкая» компонента, составляющая области чистого каучука. Вполне понятно, что при малых деформациях слабо насыщенного вулканизата растягивающее напряжение вызывает в первую очередь удлинение «мягкой» компоненты, т. е. областей чистого каучука и, соответственно, сетки сажевых частиц. С ростом содержания сажи в вулканизате доля «мягкой» фазы уменьшается, и растягивающее напряжение будет одновремен-

но затрагивать как эластомерную фазу, так и связанную с ней сетку сажевых структур. Из вышесказанного следует зависимость коэффициента тензочувствительности резиновых датчиков от числа поперечных связей в матрице образца. Наличие в резиновой смеси незначительного количества связей каучук—сажа сразу же вовлекает в растяжение всю сажевую сетку и, кроме того, увеличивает стабильность материала и коэффициент тензочувствительности.

Для осуществления интенсификации поперечных связей в матрице эластомеров нами было разработано несколько методик.

Изучение температурной зависимости прочности и удлинения при разрыве электропроводных кремнийорганических резин на основе полидиметилвинилметилсилоксана марки СКТВ (мол. масса 500000) натолкнуло на мысль о связи в межфазной области полимер-наполнитель.

Нами был проведен эксперимент по экстракции резиновой смеси, прошедшей предварительную термообработку при различных температурах. Технология получения резиновой смеси указана в [3], однако в целях предотвращения появления вулканизационной сетки, препятствующей растворению каучука, смесь приготавливалась в отсутствие отвердителя.

В результате проведенного эксперимента было установлено появление вулканизационной сетки в резиновой смеси после термообработки свыше 200°, о чем свидетельствовало понижение экстрагированной массы для таких образцов. Последнее было подтверждено методом спинового зонда [4], показавшем присутствие вулканизата в экстрагируемой композиции, прошедшей термообработку. В образцах, прошедших термообработку ниже 200°, этот же метод показал полное отсутствие (вымывание) эластомера из смеси после экстракции.

По данным таблицы 1 видно, что с повышением температуры термообработки тензочувствительность возрастает с одновременным уменьшением уровня шумов после циклической нагрузки образцов. Некоторое снижение прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве (например для композиции 1) обусловлено частичным охрупчиванием данных материалов вследствие высокотемпературной термообработки.

Таким образом, одним из способов увеличения числа поперечных связей и внесения коррективов в формирование физико-механических свойств кремнийорганической резины является подбор правильного режима термообработки.

Другим эффективным способом воздействия на физико-механические свойства используемого материала послужило взаимодействие саженеаполненного каучука с аэросилом (марки А-300) и его влияние на свойства резиновых вулканизатов. В соответствии с общепринятой точкой зрения основной причиной как усиления каучука, так и структурирования смеси каучук-аэросил, является взаимодействие между силанольными группами наполнителя и силоксановой цепью полимера [5]. При получении композиций кремнийорганических саженеаполненных каучуков с примесью аэросила (10—20 м. ч.) получали значительное повышение физико-механических свойств материала. В данном случае повышение тензочувствительности образцов происходит, вероятно, не за счет адгезии сажи к полимеру, а за счет механического уплотнения сажевой сетки в усиленном аэросилом образце (композиция 2 по таблице).

Следующим техническим решением было применение низкомолекулярных каучуков для повышения тензочувствительности. Как указывалось выше, чем сильнее взаимодействие полимер-наполнитель, тем больше должно отражаться влияние нагрева или деформации на проводимость материала. В данном случае низкомолекулярный каучук марки СКТН (мол. масса 20000) усиливал взаимодействие между наполнителем и матрицей, с одной стороны, и способствовал появлению

Технические показатели резиновых тензочувствительных композиций на основе каучука СКТВ

№	Ингредиенты, масс. ч.	Температура термообработки, °С	Объемное удельное сопротивление, Ом	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Тензочувствительность, К	Уровень шумов, %	Нестабильность, %
1	ПМЭ100В (50)	100	2,5	2,2	270	2,5	20	8
		200	2,5	2,2	270	2,5	20	5
		200	2,3	1,8	180	6	3	3
		250	2,3	1,3	100	8	0,5	1
2	ПМЭ100В (50) + аэросил А-300 (15)	200	10,2	2,3	170	8	0,5	1
3	ПМЭ100В (50) + СКТН (10)	20	1,4	0,2	700	1,8	5	20
		200	1,2	0,2	220	7	3	3
4	ПМЭ100В (50) + СКТН (20)	20	2,0	0,2	900	1,7	5	20
		200	1,8	0,3	170	6	2	3

дополнительной вулканизационной сетки в матрице, с другой. Как видно из таблицы, тензочувствительность композиций, содержащих каучук марки СКТН (образцы 3 и 4), после термообработки при 200° повышается. При этом возрастает также стабильность их работы.

При изготовлении резиновых тензодатчиков возник ряд технических задач, связанных с геометрией датчиков, материалом электродов, калибровкой, обеспечением надежного электрического контакта и т. д. Для обеспечения электрического контакта между проводящей резиной и электродами вулканизация резины проводилась с прижатыми к ней электродами. Этот метод обеспечивал хорошее соединение, а также минимальное сопротивление контакта. Необходимо тщательно выбирать материалы, используемые для электродов, поскольку отложения загрязнений, а также окисление поверхностей этих электродов понижают чувствительность и увеличивают уровень шумов. Этих нежелательных явлений нам удалось избежать при изготовлении электродов из залуженной меди.

При выборе геометрии опытных образцов резиновых тензодатчиков учитывались технические характеристики тензодатчиков, выпускаемых промышленностью.

Приведены некоторые характеристики полученных нами резиновых тензодатчиков (табл. 1). Рабочая среда — вода, воздух. Температура среды — 0,50°. Сопротивление датчика — 100—250 Ом. Температурный коэффициент датчика — 0,005. Диапазон деформаций — 0,01—1%. Поперечное сечение — 1,8×5 мм². База — 10—30 мм. Коэффициент тензочувствительности — 2—12.

Для снятия коэффициента тензочувствительности К в статическом режиме использовалась специальная стальная балка, оснащенная металлическими датчиками деформации. Соответственно подобранные форма и материал балки обеспечивали определенные, строго фиксированные деформации при конкретных нагрузках. Измерение величины К проводилось тензометром типа ИСД по стандартной компенсационной схеме.

**ტენზომგრძობიარე მასალები სილიკონური
ელექტროგამტარი რეზინების საფუძველზე**

რეზიუმე

მექანიკური დეფორმაციებისადმი ელექტროგამტარი რეზინების კუთრი ელექტრული წინაღობის მგრძობიარობის გასაზრდელად გამოყენებულია სხვადასხვა ტექნოლოგიური მეთოდები სილიკონური მაღალ და დაბალ მოლეკულური ელასტომერების საფუძველზე ტენზომგრძობიარე ელემენტების მიღების დროს. ნაჩვენებია, რომ სავულკანიზაციო ბადისა და მასალის სიმკვრივის გაზრდით შემავსებელთა კონცენტრაციის გაზრდის ხარჯზე, აგრეთვე თერმოდამუშავების ტემპერატურის გაზრდით რამდენიმე ათეული გრადუსით ნომინალურის ზევით, ცხრდება რეზინების არა მარტო ტენზომგრძობიარობა, არამედ ამ უკანასკნელის კოეფიციენტის სტაბილურობა ციკლური დატვირთვების პირობებში, რასაც დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს.

J. N. ANELI, G. M. TOPCHISHVILI, D. G. PAGAVA

**TENSOSENSITIVE MATERIALS ON THE BASE OF
SILICOORGANIC ELECTROCONDUCTING RUBBERS**

S u m m a r y

With the aim of raising sensitivity of specific electroresistance of the electroconducting rubbers to mechanic deformations, some technological methods were applied for the obtaining of tensosensitive elements on the base of some silicoorganic high and low-molecular elastomers, filled with aerosyl and technical carbon.

It is shown, that with the density raise of vulcanization lattice and material density dew to introduction of two types fillers (techn. carbon + aerosyl), as well as the temperature raise of thermotreatment by several grades over nominal values, tensosensitivity and the stability of its coefficient increase after cyclic loads; that's of great practical importance.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Почтовик Г. Я., Злочевский А. Б. Методы и средства испытания строительных конструкций. М.: Высшая школа, 1973, 78.
2. Краус Дж. Усиление эластомеров. М.: Химия, 1968, 484—486.
3. Анели Дж.Н., Топчиаშვილი М. И., Пагава Д. Г., Хананашვილი Л. М. Сообщения АН Грузии, 1983, 110, 3, 533—536.
4. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1978, 634.
5. Деминская Н. Ф., Гринблат М. П. Сб.: Исследования в области термостойких резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979, 36—41.

ტექნოლოგია

შპა 66,097.3

ზ. მამფორია, მ. კუსრაშვილი, ლ. გზასალა

ნახშირბადის ოქსიდის (11) დაბალტემპერატურული კონვერსიის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი (სქმ) კატალიზატორის მოდიფიცირება ალუმინისა და კალციუმის ოქსიდებით

სინთეზური ამიაკის წარმოების ერთ-ერთი შუალედური სტადიაა ნახშირბადის ოქსიდის (11) დაბალტემპერატურული კონვერსია. ამ პროცესის კატალიზატორად წარმოებაში იხმარება სპილენძ-შემცველი ოქსიდური საკონტაქტო მასები. ისინი წარმოადგენენ რა კატალიზატორების აქტიურ კომპონენტებს, სტრუქტურულ დანამატებთან ერთად, როგორცაა ქრომის, ალუმინის, კობალტის, მანგანუმის, მაგნიუმის, თუთიისა და სხვა ოქსიდები, წარმოქმნიან ნახშირბადის ოქსიდის (11) წყლის ორთქლით კონვერსიისათვის საჭირო აქტიურ კომპოზიციებს [1—3].

ამ ტიპის კატალიზატორების აქტივობა დაახლოებით იდენტურია — კონვერსიის ხარისხი 463—523K ტემპერატურაზე 90—96%-ია. მაგრამ ყველა ეს კატალიზატორი ხასიათდება საერთო ნაკლით — ძალიან მაღალი მგრძობელობით გოგირდშემცველი ნაერთების მიმართ.

საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში არაორგანულ ნივთიერებათა და საყოფაცხოვრებო ქიმიის პროდუქტების ტექნოლოგიის კათედრაზე შერჩეული და დამუშავებული იქნა რიგი სპილენძ-შემცველი კატალიზატორებისა, რომლებიც შესაძლებელია გამოყენებული იქნეს ზემოაღნიშნულ პროცესში. ესენია პოლიკომპონენტური და სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიანი (სქმ) კატალიზატორები, რომლებიც მზადდებიან დალექვის წესით.

სქმ ოქსიდური კატალიზატორი საშუალებას აძლევს ნახშირბადის ოქსიდის (11) წყლის ორთქლით კონვერსია ჩავატაროთ 473—523 K ტემპერატურაზე და უზრუნველყოთ ნახშირბადის ოქსიდის (11) გარდაქმნის მაღალი (90—96%) ხარისხი [4, 5].

სქმ ოქსიდური კატალიზატორის ქიმიური შედგენილობა განსხვავებულია მათი სამრეწველო ანალოგებისაგან. მანგანუმის ნაერთების ძირითადი კომპონენტის სახით არსებობა კატალიზატორის შედგენილობაში მნიშვნელოვნად აუმჯობესებს კატალიზატორის ქიმიურ და კატალიზურ ბუნებას, აფართოებს მისი გამოყენების შესაძლებლობებს. კონკრეტულად ეს შეეხება კატალიზატორის გოგირდმდგრადობას [6].

შემუშავებულია კატალიზატორის მომზადების სრულყოფილი ტექნოლოგია, რომელმაც მინიმუმამდე შეამცირა ნედლეულის დანაკარგები კატალიზატორის მომზადების პროცესში და დასაშვები გახდა მისი გამოყენება როგორც ეკონომიკური, ისევე ეკოლოგიური თვალსაზრისითაც [7].

ამჟამად მიმდინარეობს აღნიშნული კატალიზატორის მოდიფიცირებისათვის კვლევითი სამუშაოები, რომელთა მიზანია სქმ ოქსიდური კატალიზა-

ტორის სრულყოფა. კონკრეტულად: ჩატარებულია სამუშაოები, რომლებშიც ითვალისწინებდა საკონტაქტო მასაში მანგანუმის წილის შემცირებას, ალუმინისა და კალციუმის შეტანას, კონვერსიის ტემპერატურის დაწევასა და მექანიკური მდგრადობის გაზრდას.

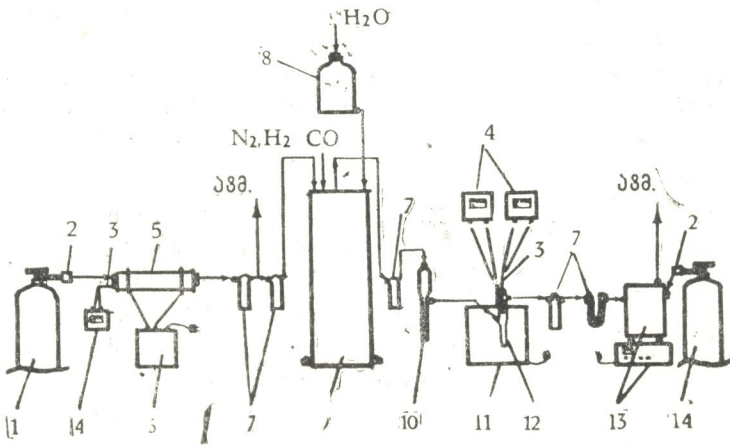
დამზადებულია კატალიზატორის რამდენიმე ნიმუში, რომელთა შედგენილობა მოცემულია 1 ცხრილში.

ც ხ რ ი ლ • 1

კატალიზატორების სხვადასხვა ნიმუშების შედგენილობა

№№	კატალიზატორის შედგენილობა (% , ოქსიდი)			
1	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	55 MnO ₂	—
2	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	52 MnO ₂	3 Al ₂ O ₃
3	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	50 MnO ₂	5 Al ₂ O ₃
4	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	45 MnO ₂	10 Al ₂ O ₃
5	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	50 MnO ₂	5 CaO
6	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	47 MnO ₂	8 CaO
7	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	43 MnO ₂	12 CaO
8	30 CuO	15 Cr ₂ O ₃	40 MnO ₂	15 CaO

ეს ნიმუშები გამოცდილია ლაბორატორიულ დანადგარზე, რომლის ტექნოლოგიური სქემა მოცემულია ნახატზე 1.



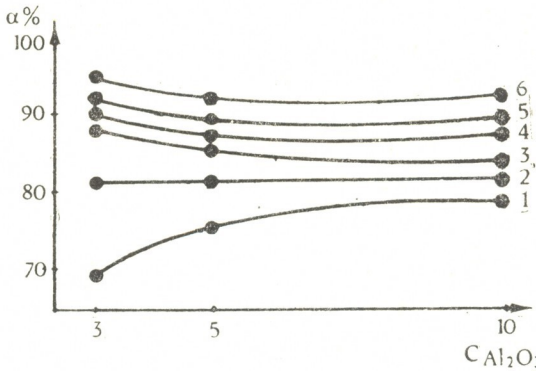
ნახ. 1. ნახშირბადის ოქსიდის (11) დაბალტემპერატურული კონვერსიის ლაბორატორიული დანადგარის სქემა. 1. ამიაკი; 2. რედუქტორი; 3. თერმოწყველი; 4. პირომეტრი; 5. ამიაკის დასაშლელი რეაქტორი; 6. ძაბვის რეგულატორი; 7. მშთანთქმელები; 8. ასპირატორი; 9. აირ-საცავი; 10. რეომეტრი; 11. წყლის თერმოსტატი; 12. კონვერსიის რეაქტორი; 13. ქრომატოგრაფი; 14. ჰელიუმი

კატალიზატორის აქტივობა ფასდებოდა ნახშირბადის ოქსიდის (11) გარდაქმნის ხარისხით, ხოლო მექანიკური სიმტკიცე — კატალიზატორის მუშაობის გარკვეულ პერიოდში (50 სთ) წონითი დანაკარგით. (კატალიზატორის წონითი დანაკარგი 3%-მდე გამოწვეულია მუშაობის დროს კატალიზატორის შემადგენელი ოქსიდების ნაწილობრივი აღდგენით, დანარჩენი კი — კატალიზატორის მექანიკური გამტევრებით).

საბაზოდ აღებულია 1 ნიმუში, რომელიც გამოიცადა 413—523 K ტემპერატურის ფარგლებში, 1100—2200 სთ⁻¹ მოცულობით სიჩქარეზე.

ამ პირობებში გარდაქმნის ხარისხი იყო 92—95%, ხოლო კატალიზატორის წონითმა დანაკარგმა შეადგინა დაახლოებით 6%.

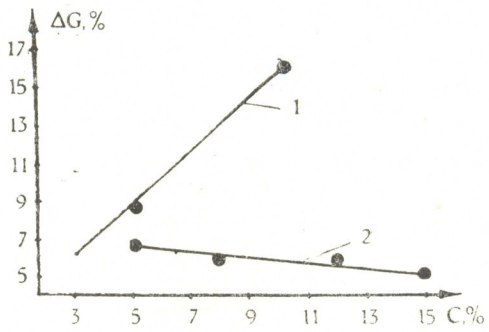
ალუმინის ოქსიდის შემცველი სქმ კატალიზატორის გამოცდის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ალუმინის ჟანგის არსებობა კატალიზატორის შედგენილობაში, იწვევს კატალიზატორის მუშაობის ტემპერატურული რეჟიმის რამდენადმე მიმატებას. რაც შეეხება კატალიზატორის სიმტკიცეს, ალუმინის ჟანგის კონ-



ნახ. 2. ნახშირბადის ოქსიდის (11) გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება ალუმინის ჟანგის კონცენტრაციაზე კატალიზატორში, სხვადასხვა ტემპერატურაზე. 1. 413K, 2. 433K, 3. 453K, 4. 473K, 5. 493K, 6. 523K

ცენტრაციის გაზრდასთან ერთად პროპორციულად მატულობს წონითი დანაკარგი (იხ. ნახ. 2, 3).

როგორც ნახაზებიდან ჩანს მაქსიმალური გარდაქმნის ხარისხი (90—98%) 2, 3 ნიმუშებისათვის 1100 სთ⁻¹ მოცულობით სიჩქარეზე მიღწეული იქნა



ნახ. 3. წონითი დანაკარგის დამოკიდებულება კატალიზატორში ალუმინის (1) და კალციუმის (2) ჟანგის კონცენტრაციაზე

453—523 K ტემპერატურის ფარგლებში, ხოლო 2200 სთ⁻¹-ზე 473—523 K. წონითი დანაკარგი ასევე ყველაზე მცირეა, დაახლოებით 6%.

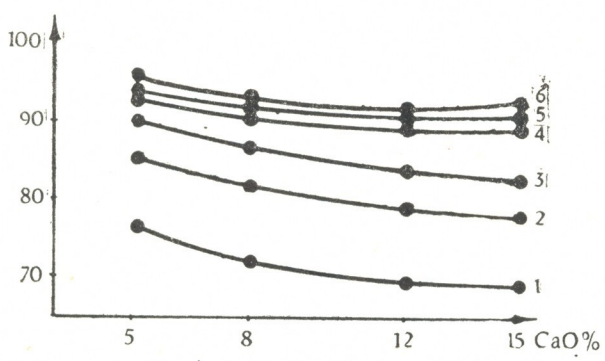
ცდის შედეგების თანახმად, ალუმინის ჟანგის რაოდენობის გაზრდასთან ერთად იზრდება წონითი დანაკარგი და მაქსიმუმს აღწევს ალუმინის ჟანგის

10%-ის შემცველობისას, კატალიზატორის აქტივობის შედარებითი სტაბილურობის ფონზე.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე შეიძლება გავაკეთოთ დასკვნა, რომ ალუმინის უანგის არსებობა კატალიზატორის შედგენილობაში რაიმე რეალურ დადებით ცვლილებას არ გვაძლევს, არც კატალიზატორის აქტივობის მომატების და არც მექანიკური თვისებების გაუმჯობესების მხრივ.

კალციუმის ოქსიდის შემცველი სქმ კატალიზატორის გამოცდის შედეგებმა გვიჩვენეს, რომ კალციუმის უანგის არსებობა კატალიზატორის შედგენილობაში დადებითად მოქმედებს კატალიზატორის აქტივობაზე, ნახშირბადის ოქსიდის (11) კონვერსიის ხარისხი რამდენადმე მატულობს (ნახ. 3, 4).

როგორც ვხედავთ, გარდაქმნის მაქსიმალური ხარისხი მიიღწევა 473 K ტემპერატურაზე (აირის მოცულობითი სიჩქარე 2200 სთ⁻¹). რაც შეეხება კატალიზატორის სიმტკიცეს: კალციუმის უანგის კონცენტრაციის გაზრდი-



ნახ. 4. ნახშირბადის ოქსიდის (11) გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება კალციუმის უანგის კონცენტრაციაზე კატალიზატორში. სხვადასხვა ტემპერატურაზე. 1. 413K, 2. 433K, 3. 453K, 4. 473K, 5. 493K, 6. 523K

მცირდება წონითი დანაკარგი და მინიმუმ აღწევს კალციუმის უანგის 15%-ის შემცველობისას; მაგრამ ამ ნიმუშის აქტივობა რამდენადმე დაბალია სხვა ნიმუშებთან შედარებით.

ამრიგად, ექსპერიმენტალური მონაცემების საფუძველზე ირკვევა, რომ კალციუმის უანგის რაოდენობის გაზრდასთან ერთად იზრდება კატალიზატორის მექანიკური სიმტკიცე, მაგრამ რამდენადმე მცირდება მისი აქტივობა. ჩვენი მონაცემების თანახმად კალციუმის ოქსიდის ოპტიმალური შემცველობა სქმ კატალიზატორში 8—10%-ია.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 05.01.1991.

Ш. Г. МАМПОРИЯ, М. А. КУСРАШВИЛИ, Л. И. ГВАСАЛИЯ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И КАЛЬЦИЯ МЕДЬ-ХРОМ-МАРГАНЦЕВОГО (МХМ) КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Резюме

Результаты исследований модифицированного оксида алюминия и кальция медь-хром-марганцевого катализатора низкотемпературной конверсией оксида углерода (II) показали, что присутствие оксида кальция в составе катализатора положительно влияет на активность катализатора (степень конверсии оксида углерода (II) несколько уве-

личивается). В то же время, при увеличении количества оксида кальция увеличивается механическая прочность катализатора, но несколько уменьшается его активность.

Исходя из этого, оптимальное содержание оксида кальция в медь-хром-марганцевом катализаторе составляет 8—10%.

Что касается оксида алюминия, его присутствие в медь-хром-марганцевом катализаторе не улучшает его свойства.

M. G. MAMPORIA, M. A. KUSRASHVILI, L. E. GVASALIA

MODIFICATION OF COPPER-CHROME-MANGANESE CATALYST BY LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF CARBONAT OXIDE (II) WITH ALUMINIUM AND CALCIUM OXIDES

Summary

The results of investigation of copper - chrome - manganese catalyst of low temperature conversion of carbon oxide (II) modified with aluminium and calcium oxides showed, that the existence of calcium oxide in the catalyst influences positively on the activity of catalyst (the degree of carbonat oxide (II) conversion increases to some extent). At the same time an increase of calcium oxide quantity increases mechanical strength of catalyst, but to some extent shortens its activity.

Proceeding from this, optimal content of calcium oxide in copper-chrome-manganese catalyst is 8—10%.

As for aluminium oxide, its existence in the copper-chrome-manganese catalyst does not improve the catalyst's properties.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Семенова Т. А., Ивановский Ф. П., Брауде Г. Е. Проблемы кинетики и катализа, 1960, 10, 90—94.
2. А.с. 202884 (СССР), 1967, 20, 26.
3. Семенова Т. А., Комова З. В., Васильевич А. А. Хим. пром., 1979, 8, 505—506.
4. А.с. № 1003885 (СССР), 1982, БИ, 10, 1983.
5. Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А., Харашвили О. Г. Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник, Иваново, 1984, 38—40.
6. Гвасалия Л. И., Басилая Д. А. Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник, Иваново, 1978, 150—152.
7. Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1982, 8, 13, 211—216.



УДК 661.844.22

В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Ш. В. МАЧАРАШВИЛИ, О. А. ДЖАОШВИЛИ,
В. Ш. ЦВЕНИАШВИЛИ

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НИЗКОПРОЦЕНТНОГО БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В связи с сокращением запасов высококачественного баритового сырья важное значение приобретает установление возможности использования низкосортных баритовых флотоконцентратов. Использование последних в настоящее время сопряжено со многими трудностями, главными из которых являются мелкодисперсность материала и содержание вредных примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и др.) выше допустимых норм. Последние в процессе восстановительного обжига концентрата обуславливают протекание ряда побочных реакций, отрицательно влияющих на выход целевого продукта — сульфата бария. Среди примесей наиболее вредным является кремнезем, присутствие которого в баритовом сырье выше допустимой нормы ($\leq 3\%$) кроме технического осложнения (образование в шихте «шуб») способствует переводу значительного количества бария в водонерастворимые силикаты [1]. Это является причиной резкого снижения выхода сульфата бария. Поэтому основным критерием пригодности баритового сырья служит содержание в нем кремнезема. Удаление из баритового концентрата избыточного кремнезема возможно вторичной флотацией и химическим обогащением.

В настоящей работе приведены результаты исследований по химическому обогащению флотоконцентрата бария Маднеульского месторождения Грузии с содержанием кремнезема в количестве 10—15%, кислотных оксидов — 13—15% (в основном SiO_2) и амфотерных оксидов — 2—3%. С целью удаления из концентрата кислотных оксидов в работе предпринято сплавление баритового концентрата с карбонатом натрия с последующей промывкой сплава раствором серной кислоты.

Для определения наиболее вероятных химических превращений, протекающих в системе $\text{BaSO}_4\text{—SiO}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$, и разработки технологии обогащения низкосортного баритового концентрата осуществлена термодинамическая оценка ожидаемых реакций в процессе спекания концентрата с содой (табл. 1). Исходные термодинамические константы веществ, принимающих участие в процессе спекания, взяты из работ [2, 3]. Как следует из табл. 1, в системе $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{CO}_3$, начиная с 873 К, образуется силикат натрия (реакция 1), а в интервале температур 673—1373 К система $\text{BaSO}_4\text{—SiO}_2$ характеризуется положительными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о маловероятности протекания реакций 3, 4 и 5.

Причиной образования в процессе сплавления силикатов бария (реакции 7, 8, 9 и 10) является протекание реакции 2 при температуре 1073 К и выше, в результате чего в системе появляется карбонат бария. При этом может иметь место образование смеси силикатов бария, включая и BaSi_2O_5 . Последнее возможно в условиях присутствия избытка карбоната натрия [4]. Образование силикатов бария начинается уже при температуре 800°. При этом, независимо от состава ших-

Термодинамическая оценка энергии Гиббса основных реакций в процессе химического обогащения баритового концентрата

Химические реакции	ΔG_{673}	ΔG_{773}	ΔG_{873}	ΔG_{973}	ΔG_{1073}	ΔG_{1173}	ΔG_{1273}	ΔG_{1373}
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	23594	4328	— 12895	— 28435	— 43394	— 57900	— 71857	— 85601
$\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	2432	1692	1002	374	— 186	— 677	— 1098	— 1410
$\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{SO}_3$	170267	151056	131922	112948	94139	75477	59936	45987
$2\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SO}_3$	2457499	2420578	2384039	2347835	2311384	2276255	2240755	2213611
$3\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{SiO}_5 + 3\text{SO}_3$	732488	685434	651358	591130	516635	461040	405618	341772
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SO}_3$	175657	160907	146451	132282	118397	104797	91494	77816
$\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$	33556	16556	309	— 17213	— 34096	— 50963	— 67811	— 84179
$2\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$	56745	25136	5937	— 36471	— 66410	— 95778	— 124704	— 149145
$3\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{SiO}_5 + 3\text{CO}_2$	136136	97193	80384	23741	— 7397	— 38577	— 68086	— 91673
$\text{BaCO}_3 + \text{BaSiO}_3 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$	17361	3396	— 12180	— 27516	— 42586	— 57323	— 71891	— 85071

ты образуется метасиликат бария (реакция 7). При температуре 900° начинается образование Ba_2SiO_4 (реакция 2). Можно предположить, что, получающийся при более низких температурах $BaSiO_3$, взаимодействуя с непрореагировавшим карбонатом бария, переходит в ортосиликат бария (реакция 10). Следовательно, при сплавлении баритового концентрата с карбонатом натрия для максимального извлечения кремнезема в виде силиката натрия при минимальном переходе бария в силикаты, необходимо процесс реализовать в интервале температур 700—800°.

Для установления оптимального технологического режима процесса сплавления баритового концентрата с карбонатом натрия было установлено влияние основных факторов раздельно. При этом выходными факторами являлись степень извлечения кремнезема и содержание в обогащенном продукте основного вещества — сульфата бария (табл. 2, 3, 4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что высокие

Т а б л и ц а 2
Влияние температуры на степень извлечения кремнезема и содержание в продукте $BaSO_4$

Температура, °С	Степень извлечения кремнезема, %	Содержание в продукте $BaSO_4$, %	Примечание
500	9,0	85,0	Соотношение $Na_2CO_3 : SiO_2 = 1,4$ в шихте, продолжительность процесса—30 мин
600	31,8	88,0	
700	51,8	92,5	
800	99,8	99,6	
900	99,7	99,5	

Т а б л и ц а 3
Влияние продолжительности процесса на степень извлечения кремнезема и содержание в продукте $BaSO_4$

Подолжительность процесса, мин	Степень извлечения кремнезема, %	Содержание в продукте $BaSO_4$, %	Примечание
5	39,5	84,5	Соотношение $Na_2CO_3 : SiO_2 = 1,4$ в шихте, температура процесса—800°
10	69,6	92,0	
15	81,0	95,6	
20	96,0	97,0	
30	99,6	99,5	
35	99,8	99,6	
40	99,8	99,5	

Т а б л и ц а 4
Влияние соотношения $Na_2CO_3 : SiO_2$ на степень извлечения кремнезема и содержание в продукте $BaSO_4$

Соотношение $Na_2CO_3 : SiO_2$	Степень извлечения кремнезема, %	Содержание в продукте $BaSO_4$, %	Примечание
0,5	78,5	94,2	Температура процесса — 800°, продолжительность процесса — 30 мин
0,7	82,0	94,5	
0,9	90,4	95,0	
1,0	96,6	96,8	
1,2	98,0	97,1	
1,3	98,3	97,8	
1,4	99,8	99,6	
1,5	99,8	99,6	

показатели обогащения концентрата могут быть достигнуты в интервале температуры 700—900° (табл. 2). Для получения концентрата с содержанием сульфата бария более чем 95% достаточно в шихту ввести стехиометрическое количество карбоната натрия по отношению к кремнезему, присутствующему в качестве примеси в исходном концентрате бария. При увеличении соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2$ до 1,5 и продолжительности процесса с 15 мин до 40 мин получается целевой продукт с содержанием сульфата бария в количестве 99,6% (табл. 3, 4).

Ниже представлены результаты по оптимизации процесса сплавления концентрата бария с карбонатом натрия. Реализована матрица плана экспериментов типа $N=2^3$. Переменными входными факторами приняты: ξ_1 — температура, °С, ξ_2 — продолжительность процесса, мин, ξ_3 — соотношение компонентов шихты $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2$. Выходными факторами являются: Y_1 — степень извлечения кремнезема, % и Y_2 — содержание в обогащенном концентрате сульфата бария, %. Воспроизводимость процесса подтверждена результатами экспериментов, представленных в нулевой точке $G=0,76 < G_{\text{табл.}}$. По данным табл. 5 опре-

Таблица 5

Матрица экспериментов сплавления баритового концентрата с карбонатом натрия

Уровень факторов	ξ_1	ξ_2	ξ_3	Y_1	Y_2
Опыты	Кодовое обозначение факторов				
	X_1	X_2	X_3		
1	—	—	—	31,8	87,3
2	—	—	+	36,3	88,1
3	—	+	—	34,1	87,6
4	—	+	+	36,8	88,0
5	+	—	—	95,0	96,7
6	+	—	+	97,2	97,5
7	+	+	—	96,7	97,3
8	+	+	+	99,8	99,6

делены значения коэффициентов регрессии. Получены следующие уравнения:

$$Y_1 = 65,9 + 31,2X_1 + 0,9X_2 + 1,6X_3$$

$$Y_2 = 92,7 + 5,0X_1 + 0,4X_2 + 0,5X_3$$

Все коэффициенты уравнений значимы, так как они превышают критерии Стьюдента $t_{\text{бi}} = 0,13$ и критерии Фишера ($F = 7,5 < F_{\text{табл.}} = 9,12$), что свидетельствует об адекватности полученных уравнений.

Полученные данные указывают на то, что наиболее влияющими факторами на процесс сплавления компонентов являются температура и соотношение компонентов шихты $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2$. Поскольку степень извлечения кремнезема и содержание бария в целевом продукте наиболее высоки в условиях эксперимента под № 8 (табл. 5), параметры указанного опыта можно принять оптимальными для ведения процесса сплавления и обогащения низкопроцентного баритового концентрата.

Разработанная технология обеспечивает получение высокопроцентного сульфата бария.

რეზიუმე

შემოთავაზებულია დაბალპროცენტიანი ბარიტული კონცენტრატის ქიმიური გამდიდრების ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს ჭარბი კაჟმიწისა და სხვა მინარევებისაგან გაწმენდას კონცენტრატის ნატრიუმის კარბონატთან შეცხოებითა და შეცხოვლილი მასის გოგირდმჟავით დამუშავებით. დადგენილია, რომ შეცხოვის პროცესში 700—800° ტემპერატურის პირობებში მიმდინარეობს ნატრიუმის სილიკატის წარმოქმნა, რომლის ამოღება კონცენტრატიდან სხვა მინარევებთან ერთად ხორციელდება 70%-იანი გოგირდმჟავის მოქმედებით.

შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში (შეცხოვის ტემპერატურა—800°, ფარდობა კაჟში $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2=1,4$, შეცხოვის ხანგრძლივობა—30 წუთი) კონცენტრატიდან, რომელიც 12—14% კაჟმიწას შეიცავს, ამ უკანასკნელის ამოღების ხარისხი შეადგენს 98—99,5%.

გამდიდრებულ კონცენტრატში სამიზნე პროდუქტის—ბარიუმის სულფატის შეცულობა 99—99,6%-ია.

V. GAPRINDASHVILI, Sh. MACHARASHVILI, O. JAOSHVILI,
V. TSVENIASHVILI

CHEMICAL CONCENTRATION OF LOW PERCENTAGE
BARIUM CONCENTRATS

S u m m a r y

The technology of chemical concentration of low percentage barium concentrant including purification from excess silica and other admixtures by means of baking with Na_2CO_3 and them, by H_2SO_4 treatment has been suggested. It was established, that while baking at temperature 700—800° the formation of Na_2SiO_3 takes place the extraction of which with other admixtures is carried out by the action of 70% H_2SO_4 .

In the optimal conditions (the temperature of baking—800°, ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2=1,4$, period of baking 30 min). The degree of concentration from the concentrant, which contains 12—14% is 98—99,5%. The content of barium sulphat in the enriched content is 99—99,6%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гаприндашвили В. Н., Джаошвили О. А., Зедгинидзе И. Г. ГИИИ научн.техн. инф., Техн. инф., 2, 1968.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983.
3. Карапетьянц М. Х. Основные термодинамические константы. М.: Химия, 1968.
4. Чачанидзе Г. Д. Презиционная калориметрия и прогнозирование свойств оксидов. Тбилиси: Мецниереба, 1990, 159.

ავტორთა საძიებელი

ა

აბულაძე ნ. № 3, 208
 აბულაშვილი ე. № 4, 296
 აგლაძე თ. № 4, 297
 აგულაშვილი ა. № 2, 143
 ალანია გ. № 1, 79; № 2, 153
 ალელიშვილი გ. № 1, 67
 ამირიძე ზ. № 2, 122
 ამირხანაშვილი კ. № 3, 197; № 4, 270
 ანტონი გ. № 3, 203
 ანდრონიკაშვილი თ. № 1, 70; № 2, 95; № 3, 197; № 4, 266, 296
 ანელი ჯ. № 4, 303
 არეშიძე გ. № 2, 112
 ასათიანი ლ. № 4, 274, 283
 აფხაზაია ფ. № 1, 42

ბ

ბარნაბიშვილი დ. № 1, 54
 ბალახიშვილი ლ. № 2, 106
 ბარაბაძე შ. № 2, 117; № 4, 279
 ბარკოვა ა. № 3, 203
 ბაგრატიშვილი გ. № 2, 221
 ბასარგიანი ნ. № 4, 252
 ბაღდავაძე ჯ. № 4, 291
 ბარათაშვილი ი. № 4, 291
 ბელენჯი ბ. № 1, 46
 ბენაშვილი ე. № 2, 99
 ბეშქენაძე ი. № 2, 112
 ბერეჟიანი მ. № 2, 142
 ბეჟუაშვილი მ. № 3, 208
 ბიბილაშვილი მ. № 1, 7; № 2, 87
 ბორისოვიჩი ი. № 3, 203
 ბოჭორიშვილი ხ. № 4, 252
 ბროუჩეკი ფ. № 1, 7; № 2, 87
 ბურკიაშვილი ნ. № 2, 155
 ბუაძე რ. № 3, 185
 ბუცხრიკიძე ბ. № 4, 274

გ

გაგნიძე ნ. № 1, 7; № 2, 87
 გაჭიევი მ. № 2, 122
 გამზიანი გ. № 2, 160
 გაფრინდაშვილი ვ. № 3, 192; № 4, 318
 გელოვანი გ. № 3, 238
 გეხარია ე. № 1, 30
 გვასალია ლ. № 2, 143; № 4, 309
 გეზაია ლ. № 2, 158
 გვერდწითელი ი. № 2, 160
 გველესიანი ლ. № 4, 252
 გველესიანი გ. № 4, 291
 გიგაური რ. № 1, 30

გლაზირინი ე. № 3, 197 № 4, 270
 გოზალოვი ა. № 1, 70; № 2, 87
 გოგოძე ნ. № 1, 54
 გომელაური ვ. № 2, 105
 გურჯია უ. № 1, 25
 გულავაძე მ. № 3, 218
 გურგენიძე ნ. № 1, 30

დ

დანგ ტუეტ ფიონგი № 1, 67
 დამახიშვილი ნ. № 4, 257
 დოლაბერიძე ნ. № 1, 67

ე

ეპრიკაშვილი ლ. № 4, 296

ვ

ვარშალი გ. № 1, 25
 ვაჩნაძე ე. № 1, 30
 ვაჩნაძე გ. № 1, 70
 ვარდოსანიძე თ. № 2, 99
 ვასერბერგი ვ. № 3, 203

ზ

ზედგენიძე რ. № 3, 203
 ზოიძე ნ. № 3, 232

თ

თარგამაძე ი. № 1, 46
 თალაკვაძე გ. № 1, 73
 თავართქილაძე ი. № 2, 142
 თაქთაქიშვილი მ. № 3, 218
 თელია ნ. № 4, 252
 თოფჩიშვილი გ. № 4, 308

კ

კარიბული გ. № 1, 7; № 2, 87
 კასრაძე ლ. № 1, 7
 კაციტაძე მ. № 1, 37
 კაციტაძე ვ. № 1, 60
 კაციტაშვილი მ. № 3, 221
 კანდელაკი ს. № 2, 130
 კეჭერაშვილი მ. № 4, 274
 კვერნაძე თ. № 2, 95
 კორძაია თ. № 4, 296
 კონიაშვილი ს. № 3, 185
 კრუპენიკოვა ა. № 1, 67
 კუსტრაშვილი მ. № 4, 309

ლ

ლეკიშვილი ნ. № 2, 130; № 4, 274
 ლეონიძე ნ. № 4, 296

მ

მასარაძე გ. № 1, 25
მალცევი ვ. № 1, 46
მაისურაძე გ. № 2, 137
მანჯგალაძე ო. № 4, 252
მამფორია შ. № 4, 309
მაჭარაშვილი შ. № 4, 318
მდივნიშვილი ო. № 2, 152
მენაბდე ქ. № 1, 73; № 2, 105
მიქაძე ი. № 1, 13; № 3, 107
მიმინოშვილი ე. № 2, 99
მიქაძე ა. № 2, 130
მოდებაძე ო. № 1, 73; № 2, 105
მოდებაძე მ. № 2, 105
მუჯვანაძე ვ. № 1, 46
მშვილდაძე ე. № 3, 239
მჭედლოშვილი გ. № 2, 152

ნ

ნაკაიძე ლ. № 1, 37
ნაცელიშვილი ს. № 1, 60; № 2, 106
ნახუცრიშვილი ი. № 3, 221
ნაიდენოვი ო. № 4, 266

ო

ომიაძე ი. № 4, 291
ოსიპოვა ნ. № 2, 155
ოქროპირიძე ც. № 1, 54

პ

პლაჩინდა № 2, 137

ჟ

ჟღენტი კ. № 3, 218

რ

რიანანცევი ა. № 4, 266
რუხაძე მ. № 3, 192

ს

სალარეიშვილი თ. № 1, 79
სარიშვილი ი. № 2, 152
საკოდინსკი ქ. № 2, 155
სესიკელაშვილი თ. № 4, 274
სვანიძე ზ. № 4, 257
სობოლევი ა. № 2, 99
სუპატაშვილი გ. № 1, 25
სულარევა ნ. № 1, 46
სტერლიგოვი ო. № 3, 203
სხირტლაძე ნ. № 1, 54; № 2, 117

ტ

ტაბაშიძე ნ. № 4, 279
ტორიანიცოვა რ. № 1, 76
ტყეშელაშვილი ლ. № 4, 247

უ

ულბერგი ზ. № 3, 185
ურიდია ლ. № 2, 152

ფ

ფალავა დ. № 4, 308
ფიჩხაძე შ. № 4, 274
ფიოლია ი. № 4, 283
ფულარიანი ი. № 3, 192

ქ

ქარქუთაშვილი თ. № 1, 42
ქარელი ლ. № 4, 297
ქემერტელიძე ე. № 2, 158

ყ

ყიფიანი ლ. № 4, 294

შ

შალაშვილი ა. № 1, 46
შარაბიძე ც. № 2, 87
შარაშენიძე თ. № 2, 137
შველაშვილი ა. № 1, 13; № 2, 99; № 3, 167;
№ 4, 247
შობაკი ვ. № 1, 76

ჩ

ჩაჩავა გ. № 1, 30
ჩაგულოვი ვ. № 2, 130
ჩიტიაშვილი ზ. № 1, 25
ჩივაძე გ. № 1, 52; № 2, 106; № 3, 203
ჩოგოვაძე თ. № 1, 37
ჩხეიძე გ. № 1, 52
ჩხეიძე ქ. № 2, 112
ჩხეიძე ლ. № 2, 143

ც

ცაგარეიშვილი დ. № 4, 291
ციციშვილი მ. № 1, 54; № 2, 137
ციციშვილი ვ. № 1, 67; № 2, 122
ციციშვილი თ. № 3, 218
ცქიტიშვილი მ. № 1, 13; № 3, 167

წ

წაქაძე ქ. № 4, 247
წვენიაშვილი ვ. № 4, 318
წიკლაური ო. № 3, 238
წურწუშია გ. № 4, 297

ჭ

ჭავჭავანიძე მ. № 2, 143
ჭირაქაძე გ. № 1, 42
ჭიჭინაძე ი. № 1, 73; № 2, 105
ჭრელაშვილი მ. № 3, 167

ხ

ხახანაშვილი ლ. № 1, 37
ხეთისიაშვილი ზ. № 2, 137
ხულუზაური თ. № 4, 247

ჯ

ჯაფარიძე ვ. № 3, 238
ჯაოშვილი ო. № 4, 318
ჯიანბაევი რ. № 1, 76

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ



1. В журнале «Известия АН Грузии», серия химическая» публикуются статьи в основном на грузинском и русском языках, в которых содержатся результаты исследований теоретического и экспериментального характера по ведущим направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи.

Периодически публикуется хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском, русском и английском языках, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3 см.

Резюме, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам исполняются на отдельных листах.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста. Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

4. Статьи (краткие сообщения) представляются в двух экземплярах с направлением учреждения, решением Ученого совета (кафедры, отдела, лаборатории) об их публикации, с заключением экспертной комиссии.

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилии авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

5. Изложению экспериментального материала должно предшествовать краткое введение, излагающее цель работы. Далее должно быть приведено описание, обсуждение полученных результатов и заключение. Таблицы, приведенные в тексте, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны тушью. Особое внимание следует обратить на изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского и греческого алфавита.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью. На обороте каждого рисунка карандашом пишутся фамилии авторов, заглавие статьи. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и представлены в двух экземплярах.

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице. Все ссылки даются в написании оригинала. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

б) для книг: фамилии и инициалы авторов, название книги, место издания, издательство, год, том и страница.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются. Используемая литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц.

10. Рукописи, не отвечающие настоящим правилам, редакцией не принимаются.

11. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки, датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована одна статья автора и одно краткое сообщение.

12. Редакция согласовывает с автором одну корректуру статьи, в которой исправлению подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

Цена 2 руб. 50 к.

Ур 169/1

Индекс 76203



ISSN -0132-6074 Изв. АН Грузии, сер. химическая, 1992, т. 18, № 4, 241-320